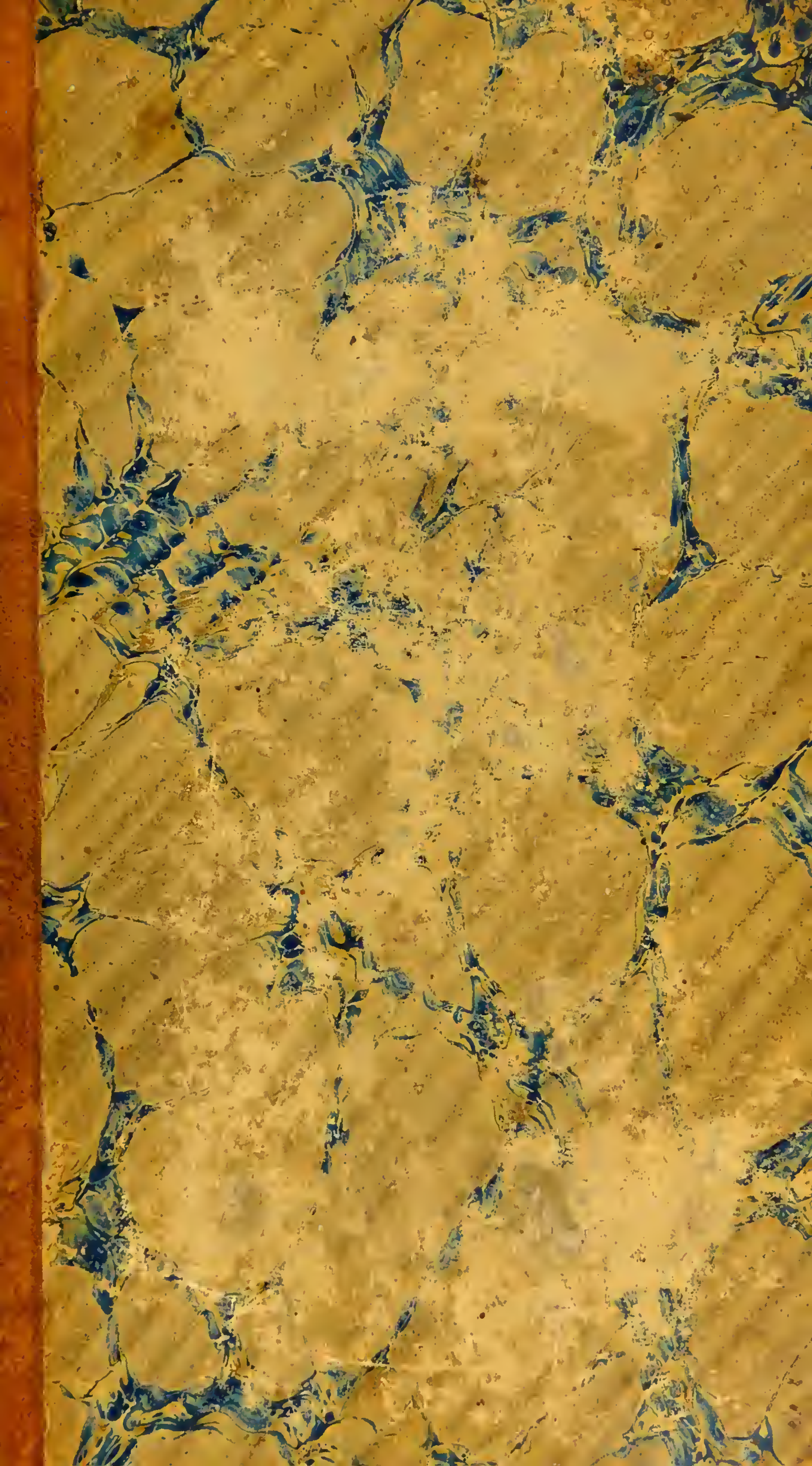








# HANDBUCH
DER
# PHARMACIE
ZUM
GEBRAUCHE BEI VORLESUNGEN
UND ZUM
SELBSTUNTERRICHTE FÜR ÄRZTE, APOTHEKER UND DROGUISTEN

VON
**PHILIPP LORENZ GEIGER.**

---

## ERSTER BAND.
Practische Pharmacie und deren Hülfswissenschaften.

---

Fünfte Auflage,
neu bearbeitet

von
**D^r. JUSTUS LIEBIG,**
Professor an der Universität zu Giessen.

---

Mit Kupfertafeln und Holzschnitten.

---

## Erste Abtheilung.
Einleitung und anorganische Chemie.

---



---

**HEIDELBERG,** 1843.
Acad. Verlagsbuchhandlung von C. F. WINTER.
WIEN, bei C. GEROLD.

# HANDBUCH

DER

# CHEMIE

MIT

RÜCKSICHT AUF PHARMACIE

VON

Dr. JUSTUS LIEBIG,
Professor an der Universität zu Giefsen.

---

Als neue Bearbeitung des ersten Bandes von Geiger's Handbuch der Pharmacie.

---

## Erste Abtheilung.
Anorganische Chemie.

---



---

HEIDELBERG, 1843.
Acad. Verlagsbuchhandlung von C. F. WINTER.
WIEN, bei C. GEROLD.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

# Vorwort.

Ich halte es vor allem Andern für angemessen, zu erklären, dafs an dem langsamen Erscheinen der einzelnen Hefte und der so sehr verzögerten Beendigung dieses Werkes, der wackere Herr Verleger nicht die mindeste Schuld trägt.

Mehrere Ursachen haben den Druck aufgehalten; ich habe unter andern nach dem Tode meines unvergefslichen Freundes Geiger die Bearbeitung dieser neuen Ausgabe seines Handbuchs unter Umständen unternommen, wo ich bereits durch andere Verpflichtungen gebunden, nur zeitweise meine Kräfte diesem Unternehmen widmen konnte. Diefs würde übrigens keine sehr bemerkliche Ursache des Aufenthalts gewesen seyn; der Hauptgrund lag darin, dafs ich in der organischen Chemie die Beendigung von Arbeiten abzuwarten hatte, die eigens für das Handbuch unternommen wurden,

und welche dazu dienten, zweifelhafte Angaben Anderer zu berichtigen, oder einzelne Kapitel zu vervollständigen.

In der anorganishen Chemie ist im Wesentlichen der als gut anerkannte Plan der früheren Ausgaben beibehalten, in der organischen ist hingegen ein neuer selbstständiger Plan befolgt worden. In Hinsicht auf die Klassification der organischen Verbindungen bin ich den nämlichen Schwierigkeiten begegnet, die meine Vorgänger gefunden haben. Die Beschreibung der Verbindungen nach ihren chemischen Eigenschaften oder ihrer Zusammensetzung, so wie diefs in der anorganischen Chemie gewöhnlich ist, die Zusammenreihung der Oxide, der Sulfide, der Chloride etc. bietet viele Vortheile in der Darstellung dar, indem sie die Bekanntschaft mit den Eigenschaften dieser Verbindungen und die Auffassung ihrer Verschiedenheiten erleichtert, allein dieser Weg ist für den Unterricht in der organischen Chemie höchst unbequem, er erschwert das Verständnifs des Zusammenhanges der organischen Verbindungen unter einander und zerreifst das Band, was sie verknüpft. Wir dürfen den Aldehyd nicht von dem Alkohol, das Aceton nicht von der Essigsäure trennen; die Benzoësäure bei den Säuren und das Bittermandelöl bei den flüchtigen Oelen abzuhandeln, wäre vielleicht systematisch, aber es würde für höchst unwissenschaftlich gelten müssen. In welche Klasse oder Gruppe liefse sich zuletzt das Alloxan, Alloxantin, das Orcin und Salicin bringen? Um ein rationelles System der organischen Chemie aufzustellen, mufs man vor allem bestimmte Vorstellungen über die Constitution der Verbindungen haben; allein bis jetzt sind die Ansichten über die Constitution der Säuren und Basen noch ge-

theilt, und die des Zuckers und Amylons ist uns so gut wie unbekannt.

Ich habe deſshalb geglaubt, den Weg einschlagen zu müssen, den ich in meinen Vorlesungen seit achtzehn Jahren als den zweckmäſsigsten und nützlichsten erkannte; ich habe alle Verbindungen, die mit einander durch ihre Eigenschaften oder ihre Entstehung und Zusammensetzung in einiger Beziehung standen, in Gruppen geordnet, indem ich in der Beschreibung mit der einfachsten Verbindung begann, und die andern darauf folgen lieſs, die aus dieser ersten durch Hinzutreten von andern Elementen oder Verbindungen entstanden; an diese schlossen sich zuletzt ihre mannichfaltigen Zersetzungs- und Umsetzungsproducte an. Durch die Entwicklung der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Verbindungen und ihrer Bildungsweise war es möglich, dem Geiste der Zuhörer ein einfaches und unverwischbares Bild der Beziehungen zu geben, in welchen der ursprüngliche Körper mit allen andern steht. Auf diese Weise werden die Anfänger zu gleicher Zeit mit der Untersuchungsweise der organischen Chemie bekannt, sie werden vertraut mit der Kunst, die Beziehungen zwischen je zwei Körpern zu entdecken und Beobachtungen zu machen.

Was die Vollständigkeit der abgehandelten Materien betrifft, so wird für einen Jeden irgend ein Wunsch stets unerfüllt bleiben; es ist in dem gegenwärtigen Augenblicke ganz unmöglich, etwas Vollständiges zu geben; denn schon einen Tag nach dem Erscheinen eines Werkes hört es auf vollständig zu seyn, eben weil jeder Tag eine neue Entdeckung bringt. Man muſs sich erinnern, daſs dieses Buch für den Unterricht bestimmt, daſs es ziemlich gleichgültig ist, ob es eine Thatsache mehr oder weniger bringt.

da dem Lehrer immer vorbehalten bleiben mufs, die neuesten Entdeckungen seinem Vortrage einzuverleiben; die Hauptsache ist, dafs die Grundlagen und was damit zusammenhängt, leicht fafsbar und deutlich entwickelt sind.

Giefsen, den 16. August 1843.

*Dr. Justus Liebig.*

# Inhalt des ersten Bandes.

---

## Einleitung.

### *Erster Abschnitt.*



### *Zweiter Abschnitt.*



## Erster Theil der practischen Pharmacie,

## Zweiter Theil der practischen Pharmacie,



### *Erster Abschnitt*,



#### *Erste Abtheilung.*



#### *Zweite Abtheilung.*



##### *Erste Unterabtheilung.*

Leichte Metalle und ihre Verbindungen.

## *Anhang.*

## Organische Basen.



## Allgemeine stickstofffreie Bestandtheile der Pflanzen.

## Die schwefelhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere.

# EINLEITUNG.

## ERSTER ABSCHNITT.

### *Begriff, Umfang, Stand, Geschichte, Literatur und Eintheilung der Pharmacie.*

§. 1. **D**ie Pharmacie (Apothekerkunst) ist ein Theil der Naturwissenschaft. Sie beschäftigt sich mit der Einsammlung, Zubereitung und Aufbewahrung der Arzneimittel, und lehrt sie nach ärztlichen Vorschriften austheilen (dispensiren).

§. 2. Die Naturwissenschaft im weitesten Sinne umfafst alle durch die Sinne wahrnehmbare Wesen. Sie erforscht ihre Eigenschaften und Erscheinungen.

Einige Zweige der Naturforschung betrachten die Dinge *in ihrer Ruhe*, nach ihren äufsern Beschaffenheiten, als Gestalt, Gröfse u. s. w. Dahin gehört die *Naturbeschreibung* (gewöhnlich *Naturgeschichte* genannt), diese wird eingetheilt in die *Mineralogie, Botanik* und *Zoologie.*

Andere beobachten die *Veränderungen* in der Körperwelt (Astronomie, Physiologie, Therapie u. s. w.). Wenn sie wesentlich die *Ursachen* dieser Veränderungen zu erforschen suchen, so entstehen diejenigen Zweige, die unter dem Namen *Physik* und *Chemie* bekannt sind.

Von diesen verschiedenen Theilen der Naturwissenschaft handelt die Pharmacie alles dasjenige ab, was irgend einen Bezug auf die Arzneimittel hat.

### *Unterschied zwischen Heilmittel, Arzneimittel und Arznei; und über den Begriff Gift.*

*Heilmittel* ist ein ausgedehnterer Begriff als Arzneimittel. Alles was unter gewissen Umständen heilsam verändernd auf den lebenden thierischen Organismus wirkt, nennt man Heilmittel. So wirken öfters die Luft, das Licht, Wärme, körperliche und geistige Beschäftigungen, verschiedene Nahrungsmittel, das Messer des Chirurgen u. s. w. als Heilmittel. Diese Dinge dienen aber in der Regel noch zu vielen andern Zwecken; sie sind nur zuweilen Heilmittel.

*Arzneimittel* nennt man aber nur solche Natur- und Kunstproducte, die *ausschliefsend* oder doch *vorzugsweise* nur zur Heilung der Krankheiten

dienen. Ein Heilmittel ist also nicht immer Arzneimittel, Arzneimittel aber jederzeit Heilmittel.

*Arznei* werden die Arzneimittel erst dann genannt, wenn sie, nach Verordnung des Arztes, um sie anzuwenden, in eine bestimmte Form gebracht sind. — Siehe *Buchners* Inbegriff der Pharmacie. 1r Theil, S. 6 u. 7.

Zwischen Gift und Arzneimittel ist es schwer eine genaue Grenzlinie zu ziehen, da Arznei bald als Gift, und Gift bald als Arznei wirken kann. In der Regel begreift man unter *Gifte im engern Sinne* diejenigen Substanzen, die schon in *sehr kleinen Mengen* äufserlich oder innerlich mit dem lebenden thierischen Organismus in Berührung gebracht, ohne dafs dabei lebensgefährliche mechanische Verletzung Statt hat, zerstörend auf das Leben einwirken.

§. 3. Die Anzahl der Arzneimittel ist gegenwärtig sehr grofs; obgleich in neuern Zeiten viele als unnütz und unwirksam aus dem Arzneischatze verbannt wurden (manche wohl auch mit Unrecht!), so sind dagegen wieder Neue aufgenommen, und alljährlich vermehrt sich ihre Menge. Alle 3 sogenannten Reiche der Natur liefern uns Arzneimittel. Die meisten und wichtigsten, im gemeinen Leben bekannten Körper, die als Nahrungsmittel oder in Künsten und Gewerben dienen, geben Theile zu Arzneimitteln her. Hieraus erhellt schon der bedeutende Umfang der Pharmacie.

§. 4. Die Pharmacie erfordert nach §. 2. systematische *zoologische, vorzüglich botanische* und *mineralogische* Kenntnisse: ferner *physikalische* und *chemische*. Letztere sind ausserdem bei der Zubereitung der Arzneimittel unentbehrlich, wozu noch die gehörige mechanische Fertigkeit erfordert wird, die man sich nur durch anhaltenden Fleifs und mehrjährige Uebung, unter guter Leitung zu eigen macht.

Demnach mufs die Pharmacie als eine wissenschaftliche Kunst angesehen werden, die, als ein Zweig der Medicin, das höchste zeitliche Gut, Leben und Gesundheit, hilft fristen.

Unterschied der Pharmacie von der Pharmacologie und Materia medica.

## *Stand und Pflichten des Apothekers.*

§. 5. Die Wichtigkeit seines Berufs erfordert, dafs der Apotheker die nöthigen angeführten wissenschaftlichen Kenntnisse und mechanische Kunstfertigkeit besitze. Er mufs überdies hauptsächlich ein rechtschaffener, sittlich gebildeter Mann seyn, dem sein Amt heilige Pflicht ist, und der seinem Geschäfte mit Gewissenhaftigkeit und Treue vorstehet; daraus geht von selbst hervor, dafs er immer die vorzüglichsten Arzneimittel hält, bei Abgabe derselben sich durchaus keine Willkühr oder gar Unterschleif erlaubt, sondern sie pünktlich und mit Schnelligkeit besorgt, genau nach der gesetzlichen Taxe taxirt, (die aber auch nach billigen Grundsätzen entworfen seyn mufs, damit der Apotheker bestehen kann,) in allen Theilen der Apotheke Ordnung und Reinlichkeit handhabt, u. s. w.

Der Umfang der Pharmacie auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte sichert dem Apotheker, wie billig, eine ehrenvolle Stelle

im Staate, und es leidet gar keinen Zweifel, dafs derselbe als wissenschaftlicher Künstler dem Arzte gleich steht.

Weitere Ausführung dieses Gegenstandes, über das Apotheker-Personale, Apotheker-Ordnung u. s. w. — Siehe auch hierüber *Buchner* a. a. O. S. 21—29 und S. 343—378.

## *Geschichtlicher Ueberblick der Pharmacie.*

### ERSTE HAUPTPERIODE.

### Die Pharmacie in den Händen der Aerzte.

*Erster oder Hippokratischer Zeitraum bis zu den Zeiten des Scribonius Largus (43 Jahre nach Christi Geburt).*

§. 6. Die älteste Geschichte der Pharmacie fällt mit der Geschichte der Medicin überhaupt zusammen. Einfach und kunstlos, wie die Sitten der ältesten Völker, sind ohne Zweifel auch ihre Medicamente gewesen, und an eine mühsame Zubereitung mag man wohl damals kaum gedacht haben.

Die ersten Aerzte bereiteten ihre Arzneien selbst, und sorgten dafür, dafs sie der Leidende auf die geeignete Weise empfing. Erst später, bei den weitern Fortschritten der Arzneikunde, überliefsen die Aerzte die Bereitung der Arzneien eigends dazu aufgestellten Personen, die sich mit dem Aufsuchen und Verkauf der Arzneien abgaben.

Die *Asklepiadeen* in den Tempeln zu *Kos* bereiteten schon ein Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung Kräutersäfte, Umschläge, Tränke, Salben u. s. w., und ihre Arbeiten dieser Art mufs man als die ersten Spuren pharmaceutischer Kunst betrachten. [Doch verdienen die unter dem Namen Unguentarii, Seplasiarii, Pigmentarii, Medicamentarii, Pharmacopoli u. s. w. zu damaliger und späterer Zeit bekannten Arzneiverkäufer den Namen Apotheker nicht, sie waren mehr Specerei- und Farbenhändler, Marktschreier und Giftmischer.]

Aus den Tempeln zu *Kos* und *Knidos* gingen die ersten Aerzte hervor, die ihre Kunst nicht in mystische Formen hüllten und den Grund zu der Medicin als Wissenschaft legten. Dem Sohn des *Heraklides,* den man unter dem Namen des *Hippokrates* kennt, gebührt unter ihnen eine vorzügliche Stelle. Auch die Pharmacie mufs mehrere ihrer ältesten Quellen in den Hippokratischen Schriften suchen. Noch verdienen in diesem Zeitraum mehrere Männer eine ehrenvolle Erwähnung, die durch Aufsuchung der Arzneimittel, so wie durch kunstgemäfse Zubereitung derselben, den Weg zur Vervollkommnung der pharmaceutischen Kenntnisse bahnten, wie *Diokles* von *Karystus, Praxagoras* von *Kos, Chrysippus* von *Knidos, Theophrastus* von *Eresos, Nicander* von *Kolophon, Heras* von *Kappadocien* u. s. w. In diese Periode fällt auch die berühmte Trennung der Medicin in die Diätetik,

Chirurgie und Pharmacie, die durch die alexandrinische Schule zu Stande gebracht wurde. Diese Trennung hat ohne Zweifel ihren Einflufs auf die Bereitungsart der Medicamenten, indem jetzt nur jene Männer, die blos mit innerlichen Arzneimitteln heilten, und die man *Pharmaceuten* nannte, sich vorzugsweise mit der Arzneimischung abgaben, währenddem die Diätetiker nur durch gehörige Einrichtung der Lebensweise die Gesundheit herzustellen bemüht waren, und die Chirurgen blos äusserliche Manualhülfe leisteten. Offenbar falsch ist die vielfach wiederholte Annahme, dafs von diesem Zeitpunkt an die Pharmacie als für sich bestehend betrachtet werden müsse.

*Zweiter, Galenischer Zeitraum bis zur Errichtung der Apotheken in Bagdad (765 Jahre nach Christi Geburt).*

Ohne Zweifel bestanden in der letzten Hälfte des vorigen Zeitraums eine Menge Bücher, die Sammlungen von Vorschriften zu Bereitung von Arzneien enthalten, aber wir besitzen von ihnen nur Bruchstücke. Die älteste vollständige, die sich erhalten hat, ist das Werk des *Scribonius Largus*, der unter der Regierung des Kaisers Claudius lebte. Seine *Compositiones medicae* sind als die älteste Pharmacopoe zu betrachten, und sie geben die bestimmteste Nachweisung über die Art und Weise, so wie über die Regeln, die damals bei der Bereitung der Arzneimittel beobachtet wurden.

Unsterblich für die Pharmacie und die Materia medica sind die Verdienste, die in diesem Zeitraum sich mehrere Griechen und Römer erwarben, unter denen wir nur *Dioscorides* von *Anazarba*, *Cajus Plinius* und *Claudius Galenus* von *Pergamos* nennen wollen, welcher letztere vor allen verdient, dafs man diesen Zeitraum der Pharmacie nach ihm benenne.

## ZWEITE HAUPTPERIODE.

### Die Pharmacie, eine selbstständige Wissenschaft.

*Erster Zeitraum, oder Zeitranm der Araber bis zur Errichtung der Apotheken in Italien (im eilften Jahrhundert nach Christi Geburt).*

Beim Untergang des römischen Reichs durch die nordischen Völker verloren sich auch die Künste und Wissenschaften in Europa. Die Araber allein erhielten sie noch in ihren Besitzungen und bewahrten sie gleichsam für bessere Zeiten auf. Wenn gleich ihre Verdienste denen der Griechen und Römer bei weitem nicht gleich kommen, so verdanken ihnen doch die Chemie und Pharmacie Vieles. Sie erfanden viele chemische Präparate und führten manche neue Arzneimittel ein, die wir noch jetzt gebrauchen. Sie errichteten im 8ten Jahrhundert die erste öffentliche Apotheke in Bagdad und begründeten die Pharmacie als selbstständige Wissenschaft. Auch waren es

die Araber, welche die ersten gesetzlichen Dispensatorien einführten (im 9ten Jahrhundert das von *Ebn Sahel*, und im 12ten das von *Abu Hassan Hebalollah Ebn Talmid*). Wir nennen unter den vielen Männern dieses Volks, welche sich um die Pharmacie in diesem Zeitraum verdient machten, noch *Rhazes* aus *Ray* in Irak, *Geber* aus *Harran* in Mesopotamien, die beiden *Serapion*, *Mesue* aus *Maridni* am Euphrat, *Avicenna* aus *Lokhara*, *Aben Gnefith* u. s. w.

*Zweiter, oder Konstantinischer Zeitraum, bis zur Errichtung vieler Apotheken in Deutschland im fünfzehnten Jahrhundert.*

Während im Orient die Chemie und Pharmacie fleifsig betrieben wurden, war über den gröfsten Theil von Europa rohe Unwissenheit verbreitet. Ein neuer Tag ging aber der Pharmacie in diesem Welttheile auf, als *Konstantin* von *Karthago* die ersten Apotheken in Europa und zwar in Salerno unter dem Namen Stationes errichtet hatte (die Apotheker hiefsen *Confectionarii*); als *Nicolaus Praepositus* von Alexandrien eine grofse Sammlung von Arzneivorschriften verfafste, die als das erste europäische Dispensatorium gelten können; als endlich unter Kaiser Friedrich dem Zweiten die erste Apothekerordnung erschien, die sehr strenge Gesetze enthielt.

Die so in Europa gegründete Apothekerkunst befand sich aber in dieser Zeit noch in ihrer Kindheit. Herrschende Unwissenheit und Aberglauben hinderten mächtig das Emporkommen der Naturwissenschaften und somit auch der Pharmacie. Die Männer, welche sich in diesen finstern Zeiten vortheilhaft auszeichneten und für das Emporkommen der Pharmacie wirkten, sind *Matthäus Sylvaticus*, *Johann* von *Dondis*, *Saladin* von *Asculo* und mehrere Andere, deren Werke damals sehr schätzbar waren, jetzt aber nur noch historisches Interesse gewähren.

*Dritter, oder Ortolf-Brunfelsischer Zeitraum, bis zur Bekanntwerdung des antiphlogistischen Systems der Chemie gegen das Ende des achtzehnten Jahrhunderts.*

Das Ende des fünfzehnten Jahrhunderts und das sechszehnte Jahrhundert zeichneten sich rühmlich aus durch den raschen Schwung, den jetzt alle Wissenschaften nahmen, und auch die Pharmacie blieb nicht zurück. *Ortolf* von *Baierland* schrieb bereits 1477 das erste deutsche Apothekerbuch, und in den meisten europäischen Staaten, zumal in Deutschland, wurden zu dieser Zeit viele Apotheken errichtet. Die Reichsstadt Augsburg besafs bereits 1573 ihr eigenes Dispensatorium, welches *Adolf Occo* schrieb, und schon früher (1538) hatte die freie Reichsstadt Lindau eine Apothekertaxe drucken lassen. Die Chemie begann ihren Einflufs mehr auf die Pharmacie auszuüben. Die Männer, welche sich in diesem Zeitraum um diesen Zweig der Pharmacie verdient machten, sind unter andern

*Reimund Lullius*, *Basilius Valentinus*, *Theophrastus Paracelsus*, welcher vorzüglich viele mineralische und chemisch zubereitete Arzneimittel einführte. Daher die pharmaceutische Chemie ihm ihren Ursprung verdankt. *Thurneisen zum Thurn*, *Croll*, *Libaw*, *van Helmont*, *Majow*, *Mynsicht*, *Sylvius*, *Glauber*, einer der vorzüglichsten Chemiker seiner Zeit; *Chomel*, *Stahl*, der berühmte Gründer des phlogistischen Systems; *Boerhaave*, *Cartheuser*, *Dippel*, *Geoffroy*, *Neumann*, *Boyle*, *Beguin*, *Minderer*, *Hoffmann*, *Lemery*, *Zwoelfer*, *Kunkel*, *Becher*, *Marggraf*, *Lowitz*, *Scheele*, der so viele wichtige Entdeckungen in der Chemie machte, auch (mit *Priestley*) den Sauerstoff entdeckte; *Wiegleb*, *Westrumb*, *Meyer*, *Gren*, *von Crell*, *Goettling*, *Hagen* u. v. a.

Um diese Zeit erhob sich auch die Botanik aus ihrem langen Schlafe. *Ottho Brunfels* schrieb sein neues deutsches Kräuterbuch mit trefflichen Holzschnitten, ihm folgten noch viele andere und förderten so die Vervollkommnung unserer Wissenschaft, da auch die Botanik die unentbehrliche Gefährtin der Pharmacie ist. Ausgezeichnete Botaniker in diesem Zeitraum waren ferner: *Hieronimus Tragus*, *Mathiolus*, *Gesner*, *Caesalpinus*, *Clusius*, *Lobelius*, *Johann* und *Caspar Bauhin*, *Tournefort*, *Linné*, der unsterbliche Gründer des Sexualsystems; *Jussieu*, der Gründer des natürlichen Systems; *Haller*, *Gleditsch*, *Jacquin*, *Gärtner*, *Batsch* u. v. a.

### *Vierter Zeitraum, oder Zeitraum Lavoisier's, bis auf die neueste Zeit.*

Dem Gründer des antiphlogistischen Systems zu Ehren einen Zeitraum für die Geschichte der Pharmacie zu benennen, halten wir für angemessen, da der grofse Einflufs bekannt ist, welchen die durch *Lavoisier's* Genie aufgestellte Lehren, so wie die gleichzeitigen und dadurch gröfstentheils vorbereiteten spätern Entdeckungen in der Chemie auf die Pharmacie ausübten. Als spätere wichtigere Epochen für die Physik und Chemie und auch für die Pharmacie müssen die von *Galvany* entdeckte Contactelectricität, und die bereits von *Richter* ausgearbeitete Proportionen-Lehre (Stoechiometrie), welche aber erst durch *Berzelius* genaue Versuche anerkannt und bestätigt wurde, angesehen werden; diese bewirkten, mit so zahlreichen neuern Entdeckungen in diesen Wissenschaften, neuere und veränderte Ansichten derselben. Durch die Bemühungen dieser und so vieler anderer Männer neuester Zeit, hat sich die Pharmacie, im Verhältnifs der grofsen Bereicherungen und des schnellen Fortschreitens aller Theile der Naturwissenschaft, erweitert und steht jetzt auf einer Höhe, die ein gründliches wissenschaftliches Studium derselben nothwendig macht.

§. 7. Die Pharmacie zerfällt in den *praktischen Theil*, worin die Bereitung der Arzneimittel gelehrt wird, und in den *naturhistorischen*, welcher die Naturbeschreibung (Naturgeschichte) systematisch abhandelt und die rohen Arzneimittel nach allen ihren Beschaffenheiten beschreibt.

Obgleich diese Eintheilung, streng genommen, nicht durchgeführt werden kann, da man bei der Bereitung der Arzneien diese auch nach allen ihren Eigenschaften beschreiben mufs, und hiezu die Kenntnifs aller einfachen Stoffe, so wie vieler zusammengesetzten, die Natur- und Kunstproducte zugleich sind, erforderlich ist, die also im ersten Theil mit abgehandelt werden müssen, so ist diese Eintheilung im *Ganzen* doch zweckmäfsig und die meisten Lehrbücher der Pharmacie befolgen diese Methode. Gewöhnlich wird mit der Naturbeschreibung angefangen, ich halte jedoch dafür, dafs es besser sey, mit der Zubereitung der Arzneimittel den Anfang zu machen.

## ZWEITER ABSCHNITT.

### *Von den Hülfs-Wissenschaften für die praktische Pharmacie.*

§. 8. Die Bereitung der meisten Arzneimittel beruht vorzüglich auf chemischen Principien, daher Chemie eine der wichtigsten und nothwendigsten Wissenschaften für den Apotheker ist. Die Chemie ist aber mit der Physik so innig verbunden, dafs beide nicht ganz getrennt können gelehrt werden.

Es werden daher die wichtigsten zum Verstehen des Chemischen unentbehrlichen, so wie einige den Pharmaceuten, als Praktiker, bei seinen Arbeiten vorzüglich interessirenden Grundsätze der Physik zuerst kurz abgehandelt.

Obgleich hier die wichtigsten physischen Lehrsätze, mit Umgehung weitläufiger Rechnungen, nur ganz kurz angedeutet werden, so ist dennoch *Mathematik* zum Verstehen derselben, so wie selbst zum Verstehen mehrerer wichtigen Lehrsätze der Chemie durchaus nothwendig; es wird daher mathematisches Wissen vorausgesetzt. Ohnehin ist diese so höchst wichtige, die Denkkraft schärfende Wissenschaft, wie Logik, für jeden gebildeten Menschen unentbehrlich.

## ERSTE ABTHEILUNG.

### *Physik.*

§. 9. Die Physik erforscht die Ursachen der Veränderungen in der Körperwelt und die Gesetze, nach denen sie erfolgen.

§. 10. *Körper* nennt man alles dasjenige, was einen gewissen Raum einnimmt und schwer ist, d. h. von der Erde angezogen wird.

§. 11. Dasjenige, was den Raum erfüllt, nennt man im engeren Sinne *Materie*. In der ausgedehntesten Bedeutung

bezeichnet man mit Materie alles, was durch unsere Sinne auf irgend eine Weise wahrgenommen wird.

§. 12. Die Körper erscheinen in dreierlei *Zuständen*, als a) *feste*, b) *flüssige* und c) *luftförmige Körper*.

a) *Fest* wird ein Körper genannt, wenn er eine eigenthümliche Form besitzt, und seine Theile schwer verschiebbar oder nicht beweglich sind.

b) *Flüssige Körper* nehmen die Form der Gefäſse an, worin sie enthalten sind; ihre Theile sind leicht beweglich, verschiebbar; in der Ruhe nehmen sie eine horizontale Oberfläche an.

c) *Luftförmige Körper* besitzen keine eigenthümliche Form, ihre Theile besitzen ein Bestreben, sich von einander zu entfernen, und sie füllen Gefäſse, worin sie enthalten sind, nach allen Richtungen aus.

§. 13. *Ausdehnung*. Die Beachtung des Raumes, den ein Körper nach seiner Länge, Breite und Tiefe einnimmt, gibt den Begriff von seiner *Figur*. Die Gränze des Raumes nennt man den *Rauminhalt* eines Körpers, sein *Volumen*.

§. 14. *Masse*. Die Menge Materie in einem bestimmten Raume nennt man seine *Masse*.

§. 15. Die Vergleichung der Masse verschiedener Körper von gleichem Volumen gibt den Begriff ihrer *Dichtigkeit*. (Man sagt der eine Körper ist dichter wie ein anderer, wenn er bei gleichem Volumen mehr Masse enthält.)

§. 16. Die Erscheinungen, welche die Körper darbieten, indem sie auf unsere Sinne wirken, nennt man *die Eigenschaften der Körper*.

§. 17. Die Ursachen, welche Veränderungen in der Körperwelt hervorbringen, nennt man *Kräfte*.

§. 18. Kräfte bedingen entweder Veränderungen des Ortes, oder einen Wechsel in den Eigenschaften der Körper.

§. 19. *Anziehung* (*Attractio*) nennt man die Ursache, welche Körper oder Theile derselben veranlaſst, sich einander zu nähern.

§. 20. *Abstoſsung* (*Repulsio*) nennt man die der Anziehung entgegengesetzte Kraft.

§. 21. Auſser den Kräften der Anziehung und Abstoſsung haben auf die Aenderung in den Eigenschaften der Körper gewisse Materien einen entschiedenen Einfluſs, welche nicht in Gefäſsen eingeschlossen werden können und die nicht auf die Unterlage drücken. Man nennt sie Imponderabilien, unwägbare Materien, Potenzen. Diese sind *Wärme, Licht, Elektricität* und *Magnetismus*.

§. 22. Man kennt drei verschiedene Kräfte der Anziehung: a) *Schwere*, b) *Cohäsionskraft*, c) *chemische Verwandtschaft*.

§. 23. *Schwere*. Von einer jeden andern Kraft der Anziehung unterscheidet sich die Schwere dadurch, dafs sie in grofse Entfernungen wirkt.

§. 24. Die Stärke dieser Anziehung steht in geradem Verhältnifs zu der Masse der Körper, sie verhält sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung.

§. 25. Da die Masse der Körper im Verhältnifs zu der Masse der Erde als unendlich klein angenommen werden kann, so folgt aus §. 24, dafs ein jeder Körper, von der Oberfläche der Erde entfernt und sich selbst überlassen, der Anziehung der Erde folgen, d. h. fallen mufs.

§. 26. Zwei Körper an der Oberfläche der Erde zeigen keine bemerkbare Neigung sich einander zu nähern, indem die überwiegende Anziehungskraft der Erde ihre besondere gegenseitige Anziehung überwältigt.

§. 27. Der Druck, den ein Körper auf eine Unterlage ausübt, beruht demnach auf der gegenseitigen Anziehungskraft der Erde und des Körpers, er steht im Verhältnifs zu der Masse des Körpers.

§. 28. Die gröfsere oder geringere Masse eines Körpers wird gemessen durch gewisse Masseneinheiten, die man *Gewichte* nennt. Vermittelst der Waage wird ausgemittelt, wieviel von diesen Masseneinheiten erforderlich sind, um die Masse eines Körpers im Gleichgewicht zu erhalten.

§. 29. Die Gröfse dieses Gegendrucks ausgedrückt in Gewichtseinheiten, nennt man das *absolute Gewicht* des Körpers. (Die Eintheilung der Gewichte siehe bei Beschreibung der Geräthschaften.) Körper von *gleichem* Volumen besitzen ein *ungleiches* absolutes Gewicht. Man bezeichnet mit *specifischem* Gewichte das Gewicht der Körper bei gleichem Volumen. (Man sagt Kork ist ein leichter, Blei ein schwerer Körper, indem man unbewufst ihr absolutes Gewicht mit ihrem Volumen vergleicht. Vergleicht man das Gewicht eines Volumens Kork mit dem eines gleichen Volumens Blei, so erfährt man, wieviel mal mehr Masse der eine Körper als der andere enthält, d. h. ihr specifisches Gewicht.)

§. 30. *Cohäsionskraft* ist diejenige Anziehungskraft, welche den Zustand (§. 12), den Zusammenhang der Körper bedingt. Sie wirkt zwischen den kleinsten Theilchen gleichartiger Körper.

§. 31. Der Aufwand von Kraft, den man nöthig hat, um die Theile eines Körpers von einander zu trennen, steht im Verhältnifs zu der Gröfse der Cohäsionskraft. (Bestimmung der

Cohäsionskraft der festen Körper, Metalle, durch angehängte Gewichte, bis sie zerreifsen.)

§. 32. In der Chemie bezeichnet man mit Cohäsionskraft das Streben der Theile eines Körpers fest zu werden oder den Zustand der Festigkeit zu behaupten. Der *Zusammenhang* ist eine Folge dieses Strebens.

§. 33. Die Aeufserung der Cohäsionskraft kann durch mechanische Mittel nicht aufgehoben werden. (Durch Reiben, Stofsen, Pulvern verwandeln wir eine grofse Masse in viele kleinere, aber der kleinste Staub eines gepulverten Körpers ist fest, d. h. cohärent.

§. 34. Die Cohäsionskraft wirkt nicht in Entfernungen, sie äufsert sich nur dann, wenn die Theile eines Körpers sich unmittelbar berühren, oder in Entfernungen, welche unmefsbar klein sind. (Die Theile eines gepulverten Körpers haften nicht an einander, weil die Luft, welche jedes kleinste Theilchen umgibt, die innige Berührung hindert. Zwei *vollkommen* ebene Spiegel lassen sich, auf einander gelegt, nicht mehr von einander trennen. Zwei Bleistücke haften auf frischem Schnitt zusammen.)

§. 35. Die Gränze der ungleichen Stärke der Cohäsionskraft zwischen den Theilchen der festen Körper bezeichnet man mit *Härte* und *Weichheit*. (Härtescale bei Bestimmung der Härte der Mineralien.) *Zäh, dehnbar,* nennt man einen festen Körper, dessen Theile sich durch Anwendung einer mächtigen äufseren Kraft in verschiedene Richtungen und Lagen bringen lassen und darin beharren, wenn die äufsere Einwirkung aufgehört hat. *Sprödigkeit* ist der Gegensatz von Dehnbarkeit. *Elastisch* nennt man die Eigenschaft der Theile eines Körpers, durch Druck von aufsen eine andere Lage anzunehmen, aber bei Aufhebung des Drucks in die ursprüngliche wieder zurückzukehren.

§. 36. In flüssigen Körpern ist die Cohäsionskraft sehr gering, indem eine sehr geringe Kraft dazu gehört, um ihre Theile von einander zu trennen. (Messung der Cohäsionskraft der flüssigen Körper durch die sog. Cohäsionsplatten.)

§. 37. Luftförmige Körper besitzen nicht den geringsten Zusammenhang, ihre Theile besitzen ein der Cohäsionskraft entgegengesetztes Bestreben, sich von einander zu entfernen; sie dehnen sich aus, wenn dieser Ausdehnung kein Hindernifs entgegensteht.

§. 38. Das Streben der Theile eines luftförmigen Körpers, sich von einander zu entfernen, nennt man die *Elasticität* der luftförmigen Körper; sie kann gemessen werden durch den Druck, den ihre Theile auf ihre Umgebungen äufsern.

§. 39. Die *Elasticität* der luftförmigen Körper nimmt ab in dem Verhältnifs, als ihre Theile sich von einander entfer-

nen; sie wächst umgekehrt im Verhältnifs als sie einander genähert werden.

§. 40. Bei vielen luftförmigen Körpern äufsert sich die Cohäsionskraft, wenn sie bis zu einem gewissen Grade zusammengeprefst werden, d. h. wenn ihre Theilchen sich in gewissen Entfernungen von einander befinden; sie hören in diesem Fall auf Luftform zu behalten und werden flüssig.

§. 41. Die luftförmigen Körper hören auf, sich ferner auszudehnen, wenn ihre Elasticität gleich ist der Kraft, mit welcher sie von der Erde angezogen werden. (Die Schwere wirkt auf die kleinsten Theilchen der luftförmigen Körper und strebt, sie dem Mittelpunkte der Erde und mithin sich selbst zu nähern; die Elasticität strebt, ihre Theilchen von einander zu entfernen. Da dieses Streben mit der Ausdehnung abnimmt, so mufs ein Punkt gegeben seyn, wo die Schwerkraft überwiegend ist, und bei diesem Punkte müssen sie den Gesetzen tropfbarflüssiger Körper folgen, d. h. sie können die Gefäfse nicht mehr nach allen Richtungen hin ausfüllen und ihre Theilchen müssen in der Ruhe eine horizontale Oberfläche annehmen.)

§. 42. In der Chemie bezeichnet man sehr häufig mit *Elasticität* eines Körpers, das Streben eines durch besondere Umstände fest oder flüssig gewordenen luftförmigen Körpers, seinen früheren Zustand, d. h. Luftform wieder anzunehmen.

§. 43. Die Fähigkeit eines festen oder flüssigen Körpers, unter gewissen Bedingungen Luftform anzunehmen, bezeichnet man mit *Flüchtigkeit* dieser Körper.

§. 44. Feste oder flüssige Körper, welche Luftform angenommen haben, nennt man *Dämpfe.*

§. 45. Das Streben eines flüssigen oder festen Körpers, Luftform anzunehmen, und den Druck, den ihre Dämpfe auf ihre Umgebungen äufsern, nennt man die *Tension* dieser Körper.

§. 46. *Verwandtschaft.* Wenn man zwei verschiedenartige Körper mit einander in Berührung bringt, so ändern sich entweder ihre Eigenschaften, oder sie bleiben ungeändert.

§. 47. Die Ursache, dafs verschiedenartige Körper ihre Eigenschaften bei Berührung wechseln, rührt von einer eigenthümlichen Kraft her, verschieden von der Cohäsionskraft; man nennt sie *chemische Verwandtschaft, Affinität.*

§. 48. Die chemische Verwandtschaft wirkt zwischen den kleinsten Theilchen ungleichartiger Körper; ihre Aeufserungen sind nur dann wahrnehmbar, wenn die Körper sich berühren, d. h. sie wirkt nur in unendlich kleinen Entfernungen.

§. 49. Wenn die Eigenschaften zweier Körper sich durch die chemische Verwandtschaft in der Art ändern, dafs ein dritter, neuer Körper von besonderen Eigenschaften entsteht, in dessen kleinsten Theilchen eine gewisse Menge von einem jeden der Körper enthalten ist, die man mit einander in Be-

rührung gebracht hat, so nennt man den Vorgang eine *Verbindung* dieser Körper. (Beispiele.)

§. 50. Den neu entstandenen Körper nennt man das *Product der Verbindung*. (Gewöhnlich wird durch den Ausdruck Verbindung das Product der Verbindung zweier Körper bezeichnet.)

§. 51. Man sagt, der Körper A besitzt Verwandtschaft zu dem Körper B, wenn er die Fähigkeit besitzt, eine Verbindung damit einzugehen.

§. 52. Die Körper, welche in die Verbindung eingegangen sind, nennt man die *Bestandtheile* der Verbindung. (Beispiele.)

§. 53. Wenn ein fester Körper eine Verbindung mit einem flüssigen eingeht und das Product der Verbindung ist flüssig, so nennt man den Vorgang eine *Auflösung*. In einer Auflösung ist die Cohäsionskraft des festen Körpers vernichtet worden durch die chemische Verwandtschaft des flüssigen.

§. 54. Wird ein fester Körper bei Berührung mit einem flüssigen nicht aufgelöst, so haben sie entweder keine Verwandtschaft zu einander, oder die Cohäsionskraft des festen Körpers ist gröfser als ihre gegenseitige Verwandtschaft.

§. 55. Bei der Verbindung luftförmiger Körper mit festen oder flüssigen bemerkt man häufig Licht- und Wärme-Entwickelung, d. h. es entsteht Feuer. Diese Art der chemischen Verbindung nennt man in diesem Fall eine *Verbrennung*.

§. 56. Wenn ein luftförmiger Körper sich mit einem andern luftförmigen Körper verbindet, so mufs ihre Verwandtschaft gröfser seyn als ihre Elasticität (§. 39); in diesem Fall verlieren sie ihren luftförmigen Zustand und werden fest (Kohlensäure und Ammoniak). Gewöhnlich verbinden sich luftförmige Körper nur dann mit einander, wenn fremde Kräfte oder Materien einwirken, durch welche ihre Elasticität vermindert oder vernichtet wird.

§. 57. Bei der Verbindung eines luftförmigen Körpers mit einem festen oder flüssigen verliert entweder der erstere seinen luftförmigen Zustand und wird in der neuen Verbindung fest oder flüssig, oder er behauptet seinen Zustand, und in diesem Fall wird der feste oder flüssige Körper luftförmig.

§. 58. Wenn ein fester oder flüssiger Körper bei der Verbindung mit einem luftförmigen selbst luftförmig wird, so ist seine Verwandtschaft zu dem luftförmigen Körper gröfser als seine Cohäsionskraft.

§. 59. Wenn ein luftförmiger Körper mit einem andern Körper eine feste oder flüssige Verbindung eingeht, so ist seine Elasticität geringer als die beiderseitigen chemischen Verwandtschaften.

§. 60. Die neuen veränderten Eigenschaften, welche ein Körper darbietet oder erhält, wenn er mit andern Körpern in Berührung gebracht wird, nennt man die *chemischen Eigenschaften* des Körpers.

§. 61. Die Verwandtschaft eines Körpers zu einem andern wird aufgehoben oder vermindert durch alles, was die Theile dieser Körper hindert in diejenige Entfernung zu kommen, wo die Verwandtschaft thätig ist.

§. 62. Sie wird vermindert oder aufgehoben durch alle Kräfte, welche die Theile der Körper von einander zu entfernen streben.

§. 63. *Wärme.* Die gewöhnlichsten Beobachtungen zeigen, dafs die Körper ihren *Zustand* (siehe §. 12) verändern, ohne dafs sie mit einander in Berührung gebracht werden, ohne dafs also dieser Wechsel von der chemischen Verwandtschaft abhängig ist. In allen diesen Fällen hängt die Zustandsänderung von dem Vorhandenseyn oder der Abwesenheit der *Wärme* ab.

§. 64. Mit *Wärme, Wärmestoff* bezeichnet man eine unsichtbare, unwägbare Materie, welche die Fähigkeit besitzt alle Körper zu durchdringen und damit Verbindungen einzugehen.

§. 65. Einen von Wärme *durchdrungenen* (erhitzten) Körper strebt die Wärme unaufhörlich zu verlassen (er erkaltet). Ein Körper, der weniger Wärme enthält (welcher kälter ist) als die ihn umgebenden Körper, nimmt von der Umgebung Wärme auf (er erwärmt sich).

§. 66. Diejenige Wärmemenge, welche ein Körper an seine Umgebung abgibt, oder davon aufnimmt, nennt man seine *Temperatur.*

§. 67. Der Wärmeverlust eines heifsen Körpers wächst mit seiner Temperatur, (diefs will sagen, je mehr Wärme ein Körper im Vergleich mit seiner Umgebung enthält, desto mehr Wärme gibt er in gleichen Zeiten an sie ab).

§. 68. Einen Körper auf eine gewisse Temperatur bringen heifst, ihm eine gewisse Menge Wärme zuführen, so dafs er an andere Körper eine bestimmte Quantität Wärme abzugeben vermag.

§. 69. *Warm* nennen wir einen Körper, der unsern Organen Wärme abgibt; *kalt,* wenn er uns Wärme entzieht.

§. 70. Als die allgemeinste Wirkung der Wärme auf einen Körper beobachtet man eine Raumvermehrung; die Körper dehnen sich aus, wenn sie erhitzt werden. Luftförmige, flüssige und feste Körper dehnen sich ungleich aus, wenn sie gleichen Temperaturen ausgesetzt werden. Die Ausdehnung

der luftförmigen Körper ist am stärksten, die der flüssigen ist gröfser als die Ausdehnung der festen Körper.

§. 71. Das Volumen eines Körpers nimmt zu oder vermindert sich, je nachdem seine Temperatur ab- oder zunimmt. (Je mehr ein Körper erhitzt wird, desto gröfser ist seine Volumenvermehrung; wenn ein heifser Körper erkaltet, so nimmt er sein früheres Volumen wieder an, er zieht sich zusammen.)

§. 72. Diese Ausdehnung, oder Zusammenziehung, wird als Mittel benutzt, um die Mengen der Wärme zu messen, welche ein Körper von seiner Umgebung aufgenommen oder an sie abgegeben hat. Man benutzt dazu die sogenannten *Thermometer*.

§. 73. Die gewöhnlichen Thermometer sind enge Röhren von Glas, an welche kleine Gefäfse, Kugeln oder Cylinder, angeschmolzen sind, die man mit einer Flüssigkeit, gewöhnlich mit Quecksilber füllt. Wenn das Quecksilber in der Kugel erhitzt wird, so dehnt es sich aus, und diese Volumenvermehrung ist sichtbar an der Verlängerung der Quecksilbersäule in der engen Röhre.

§. 74. Wenn man einen Thermometer in schmelzendes Eis bringt, so stellt sich das Quecksilber in der engen Röhre an einem gewissen Punkt, welcher unter allen Umständen und Lagen unverändert der nämliche ist. An der Oberfläche des Meeres in kochendes Wasser getaucht, dehnt sich das Quecksilber bis zu einem andern Punkte aus, welcher ebenfalls nicht wechselt.

§. 75. Der Raum zwischen beiden fixen Punkten wird in eine gewisse Anzahl von gleichen Theilen getheilt, welche man *Grade* nennt. (Bezeichnung derselben.) Die Eintheilung nennt man die *Scale des Thermometers*. (*Celsius* theilte diesen Raum in 100, *Reaumur* in 80 Theile.) Der Punkt, wo man anfängt die Grade zu zählen, heifst der *Nullpunkt des Thermometers*.

§. 76. Einen Körper auf 30° oder 40° Cels. erhitzen, heifst ihm so viel Wärme zuführen, dafs hierdurch das Quecksilber des in 100° eingetheilten Thermometers bis auf den Punkt ausgedehnt wird, der, von dem Nullpunkt an gezählt, dem dreifsigsten oder vierzigsten Theil der Thermometerscale entspricht.

§. 77. Der Thermometer zeigt durch die Ausdehnung oder Zusammenziehung des Quecksilbers an, ob ein Körper ihm Wärme entzieht oder mittheilt, er zeigt also nicht die *Menge* der *Wärme* an, die in einem Körper enthalten ist.

§. 78. *Freie, fühlbare thermometrische* Wärme heifst diejenige Wärmemenge, welche das Quecksilber des Thermometers aufnimmt oder abgibt, um sich bis zu einem gewissen Punkte auszudehnen oder zusammenzuziehen.

§. 79. Die Ausdehnung der Körper durch die Wärme beweist, dafs ihre Theile sich von einander entfernen; es ist nach §. 34 klar, dafs die Cohäsionskraft hierdurch vermindert werden mufs.

§. 80. Bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, wird die Cohäsionskraft der *festen* Körper bis zu dem Grade vermindert, dafs ihr Zusammenhang aufhört, sie werden *flüssig*. Den Punkt, wo ein Körper aufhört fest zu seyn, nennt man seinen *Schmelzpunkt*.

§. 81. Wird ein flüssiger Körper weiter erhitzt, so wird die Cohäsionskraft seiner Theilchen gänzlich aufgehoben, der Körper wird *luftförmig*.

§. 82. Wird den, durch Wärme luftförmig gewordenen, flüssigen oder den flüssig gewordenen festen Körpern die Wärme wieder entzogen, so kehren sie in den ursprünglichen Zustand zurück.

§. 83. *Dämpfe* in ihrer bestimmteren Bedeutung sind luftförmige Körper, welche bei *gewöhnlicher Temperatur* und Druck (§. 40) ihren ursprünglichen Zustand wieder annehmen (§. 44).

§. 84. Gase nennt man luftförmige Körper, welche ihren Zustand bei gewöhnlicher Temperatur behaupten.

§. 85. Um verschiedene Körper auf einerlei Temperatur zu erhitzen, hat man ungleiche Mengen Wärme nöthig. Mit derselben Wärmemenge, mit welcher man 1 Pfund Wasser auf 60° erhitzen kann, lassen sich 33 Pfund Eisen auf die nämliche Temperatur bringen. Die ungleichen Wärmemengen, welche gleiche Gewichte verschiedener Körper bedürfen, um auf gleiche Temperatur zu gelangen, nennt man die *specifische Wärme* der Körper.

### *Allgemeine Betrachtungen über Cohäsionskraft und Wärme.*

Die Erklärung vieler Eigenschaften der Körper nimmt eine sehr einfache Form an, wenn man sie sich zusammengesetzt denkt aus unendlich kleinen, nicht weiter theilbaren Theilchen, die sich nicht unmittelbar berühren. Die Zusammendrückbarkeit der festen, flüssigen und luftförmigen Körper kann als ein directer Beweis betrachtet werden, dafs die Körper Zwischenräume enthalten, die nicht mit Materie ausgefüllt sind.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dafs wenn das Volumen der Körper durch äufsere Gewalt, Druck, Schlag, vermindert wird, dafs sie unter allen Umständen sich erhitzen, d. h. dafs Wärme hierdurch in Freiheit gesetzt wird, ihre Temperatur steigt (Luft wird bei schnellem Zusammendrücken glühend). Wird ein Körper gezwungen, einen gröfseren Raum einzunehmen, so nimmt er aus seiner Umgebung Wärme auf, seine Temperatur fällt. Diese Erscheinungen machen es wahrscheinlich, dafs die kleinsten Theilchen der Körper mit Wärmesphären umgeben sind, welche zu- oder abnehmen, je nachdem die Entfernung zwischen denselben gröfser oder kleiner wird.

Die Wärme läfst sich, indem sie allen Kräften der Anziehung entgegenstrebt, als das materielle Princip der Repulsion betrachten; der Zu-

stand der Körper hängt darnach ab von dem Verhältnifs der Wärme zu der Cohäsionskraft; überwiegt die Cohäsionskraft, so ist der Körper fest oder flüssig; wird einem Körper Wärme zugeführt, so wird die Entfernung seiner Theilchen gröfser, er dehnt sich aus; bei steigender Wärme wächst die Entfernung in dem Grade, dafs die Cohäsionskraft kaum bemerklich wird, der Körper geht in den flüssigen Zustand über; bei weiterer Erhitzung hört alle Anziehung gänzlich auf, der Körper wird gasförmig.

Nach dieser Ansicht kann die Cohäsionskraft der Theilchen eines Körpers nie aufgehoben, nie vernichtet werden.

## *Ruhe, Bewegung (Statik und Mechanik).*

§. 86. Jeder Körper, der ist, mufs irgendwo seyn, dieses wo! der Raum, den er einnimmt, heifst sein Ort. Die Beibehaltung dieses Orts *Ruhe*, die Veränderung desselben *Bewegung.*

Der absolute Ort, absolute Ruhe und absolute Bewegung können nicht durch Erfahrung erforscht werden: nur relative Ruhe und Bewegung kann wahrgenommen werden. Man schliefst auf vorgegangene Bewegung, wenn sich die Lage eines Körpers gegen seine Umgebung geändert hat; oft ist aber unser Urtheil über die wirkliche Bewegung schwierig, es treten nicht selten optische Täuschungen ein. Z. B. über die Bewegung der Erde um die Sonne, die Bewegung eines Schiffs, Wagens u. s. w., wo sich die Ufer und andere Gegenstände zu bewegen scheinen. Dieses nennt man scheinbare Bewegung.

§. 87. Die Materie ist unfähig ohne äufsere Einwirkung ihren Zustand zu ändern, sie beharrt in ihm, so lange die äufsern Umstände dieselben sind. Ruht also ein Körper, so wird er so lange ruhen, als nichts von aufsen diese Ruhe stört; bewegt er sich, so wird er sich immer ewig fort bewegen, bis irgend eine Ursache von aufsen die Bewegung hemmt. Diese allgemeine Eigenschaft der Körper wird *Trägheit*, auch *vis inertiae* oder *Beharrungsvermögen*, *perseverantia* genannt.

Die Ursache ist in der Ausgleichung der Grundkräfte zu suchen.

§. 88. Wenn ein Körper sich bewegt, so mufs er nach und nach an verschiedenen aneinander gränzenden Orten seyn, dabei beschreibt er eine Linie, welche sein *Weg* heifst, der auch, insofern die Linie *gerade* ist, die *Richtung* genannt wird. Ein Körper, der sich in einer krummen Linie bewegt, verändert jeden Augenblick seine Richtung.

§. 89. Die Bewegung erfolgt in der Zeit, so dafs ein sich bewegender Körper in jeder Zeitabtheilung auf einem andern Punkte seiner Linie (Richtung) seyn mufs. Die Vergleichung der Zeit und des Raums bei der Bewegung gibt den Begriff der *Geschwindigkeit.*

Nach der Definition der Trägheit mufs ein bewegter Körper in gleichen Zeiten immer gleiche Räume durchlaufen. Die Bewegung ist dann *gleichförmig.* Durchläuft er in gegebenen gleichen Zeiten immer gröfsere Räume, so wird die Bewegung gleichförmig *beschleunigt;* dazu sind immer erneuerte Kräfte nothwendig. Nehmen die Räume der Bewegung in gleichen

Zeiten ab, so wird die Bewegung gleichförmig *vermindert.* In diesem Falle müssen ihr immer hemmende Kräfte entgegenwirken.

Die Geschwindigkeiten verhalten sich wie die Räume, die ein Körper in gleichen Zeiten durchläuft. Oder sie verhalten sich verkehrt wie die Zeiten, in denen ein Körper gleiche Räume durchläuft.

§. 90. Die *Gröfse der Bewegung* ist bei gleichen Massen und Geschwindigkeiten gleich. Bei ungleichen Massen und Geschwindigkeiten verhalten sich die Gröfsen der Bewegungen, wie die Produkte der Massen in die Geschwindigkeiten.

§. 91. Wo Bewegung entstehen oder wieder aufhören soll, mufs eine Kraft da seyn, die sie veranlafst oder hemmt (siehe Trägheit). Die Kraft aber erleidet jeder Zeit von dem Körper, auf den sie einwirkt, eine Gegenwirkung, die seiner Masse oder der Gröfse seiner Bewegung proportional ist, wodurch die einwirkende Kraft vermindert oder ganz vernichtet wird.

Wenn z. B. zwei Körper mit gleicher Gröfse der Bewegung in gerader Richtung einander entgegenwirken, sich stofsen, so müssen beide ruhen; denn es ist kein Grund vorhanden, dafs sie sich irgend wohin bewegen könnten; es entsteht ein Gleichgewicht der Kräfte. Ist eine dieser Bewegungsgröfsen kleiner, so wird diese vernichtet, und die Bewegung beider setzt sich in der Richtung des mit gröfserer Kraft begabten Körpers mit dem Ueberschufs derselben fort.

§. 92. Treten die Körper in schiefer Richtung gegen einander, so bleibt nur so viel Bewegung für beide in der Diagonale übrig, als die schiefe Richtung von der geraden abweicht; es bleibt eine mittlere Kraft. Sind hierbei die Kräfte ungleich, so geht die Bewegung der Körper der schwächern genähert zu. Auf ähnliche Art findet man die Richtung und Gröfse der Bewegung bei Einwirkung von 3 in verschiedener Richtung einwirkenden Kräfte u. s. w. Man nennt die so ertheilte Bewegung *zusammengesetzte Bewegung.* Schiffsziehen.

§. 93. Jede krummlinige Bewegung ist eine zusammengesetzte, wo wenigstens 2 Kräfte einwirken müssen.

Sucht hierbei eine Kraft den Körper immer auf einen fixen Punkt hinzutreiben, während die andere ihn beständig davon abtreibt, und beide Kräfte wirken gleich, so beschreibt

der Körper einen Kreis. Die eine dieser Kräfte, die den Körper nach dem Mittelpunkte zutreibt, heifst *Centripetalkraft*, die andere, die ihn davon abtreibt, *Centrifugalkraft (Tangentialkraft)*, beide Kräfte heifsen auch *Centralkräfte*.

Weitere Ausführung der Bewegung, von der Schwungkraft, dem Stofse der Körper u. s. w.

Dafs übrigens die Körper in jeder Richtung einander anziehen, zeigen unter andern leichte Körperchen (Korkstückchen), die auf einer, in einer Schale u. s. w. in Ruhe befindlicheu Flüssigkeit (Wasser) schwimmen; man sieht sie mit beschleunigter Geschwindigkeit sich dem Rande des Gefäfses zu bewegen. Da sie specifisch leichter (§. 29.) als die Flüssigkeit sind, so können sie nicht den Gesetzen des Falls, d. i. dem Mittelpunkte der Erde zu, sich bewegen, und werden in andern Richtungen angezogen.

Bleikugeln u. s. w. fallen in der Nähe grofser Berge nicht völlig perpendikulär, sondern die Falllinie nähert sich etwas dem Berge.

§. 94. Jede Bewegung eines Körpers, die nicht auf einer horizontalen Ebene Statt findet, mufs wegen beständiger Einwirkung der Schwere zusammengesetzt seyn. Die Schwere ändert häufig die Richtung ab, sie beschleunigt oder hemmt die Bewegung.

Wird ein Körper von der Schwere in lothrechter Richtung gegen die Erde zu getrieben (angezogen), so mufs sich die Geschwindigkeit immer vermehren; denn die Schwere wirkt immer *gleich* auf den fallenden Körper. Er erhält aber durch die Schwere in einem ersten Zeittheilchen eine bestimmte Geschwindigkeit, mit der er vermöge der Trägheit (§. 87), wenn die Schwere nicht weiter auf ihn einwirkte, gleichförmig fortfallend, auf die Erde gelangen würde. Da aber die Schwere immerfort auf ihn einwirkt, so mufs auch die Geschwindigkeit des fallenden Körpers in jedem denkbaren Zeittheilchen zunehmen.

Die Geschwindigkeit eines fallenden Körpers nimmt in gleichen Zeiten um gleich viel zu. Die Endgeschwindigkeiten der ersten, zweiten, dritten u. s. w. Sekunde verhalten sich zu einander, wie die geraden Zahlen 2 : 4 : 6 u. s. w., während die jeder Sekunde zugehörigen Fallräume in dem Verhältnifs der ungeraden Zahlen 1 : 3 : 5 u. s. w. zunehmen. Eine Folge davon ist, dafs die Räume, welche während der ganzen Fallzeit zurückgelegt werden, sich verhalten, wie die Quadrate der Fallzeiten, d. h. der Körper wird in zwei Sekunden einen viermal so grofsen, in drei Sekunden einen neunmal so grofsen Raum durchfallen haben, als in der ersten.

§. 95. So wie die Schwere die Geschwindigkeit eines fallenden Körpers vermehrt, so mufs sie die Bewegung des, der Richtung der Schwere entgegen gehenden, gerade aufsteigenden Körpers vermindern, und zuletzt ganz aufheben. Es finden hier dieselben Gesetze, nur in umgekehrter Ordnung, statt, und es geht als Allgemeines daraus hervor: dafs ein Körper durch eine Kraft in eben der Zeit in loth-

rechter Richtung in die Höhe getrieben wird, in welcher er von eben dieser Höhe fallen würde.

§. 96. Treibt eine Kraft einen freischwebenden Körper in schiefer Richtung aufwärts, so bewegt er sich nicht in derselben Richtung fort, die ihm anfangs durch die Stofskraft gegeben wurde; sondern die immer auf ihn wirkende Schwere lenkt seine Richtung in jedem Augenblick ab, der Erde zu; so dafs er zuletzt in einer krummen Linie (Parabel) zur Erde gelangt. Eben so gelangen schief abwärts getriebene Körper viel früher zur Erde, als sie, der Theorie der Bewegung zufolge, dahin kommen sollten. Es ist daher unmöglich einen freischwebenden Körper in schiefer oder horizontaler Linie in gerader Richtung fort zu bewegen. — Es gibt keinen wirklichen Kernschufs als vertikal auf- oder abwärts.

Auf einer *schiefen* (gegen den Horizont geneigten) *Ebene* fällt ein Körper nicht so schnell herab, als beim freien Fall; denn er ist durch die schiefe Ebene zum Theil unterstützt; er fällt um so langsamer, je mehr die schiefe Ebene sich der horizontalen nähert; doch sind die Gesetze des Falls hier die nämlichen, wie beim freien Fall, d. h. der Körper fällt mit derselben beschleunigten Geschwindigkeit. — *Von dem Pendel; Sekundenpendel.*

*Schwerpunkt* nennt man denjenigen Punkt eines Körpers, um welchen die einzelnen schweren Theile in gleichen Entfernungen vertheilt sind. Das Gewicht des ganzen Körpers ist gleichsam in diesem Punkte vereinigt, und wenn derselbe unterstützt ist, so kann der Körper nicht fallen. — Wichtigkeit der Kenntnifs dieses Punktes bei der Bewegung, in der Architectur u. s. w. Falllinie.

Auf den Gesetzen der Bewegung und Schwere beruhet die Grundlage der Mechanik. — Der Hebel, das Räderwerk, die Anwendung der schiefen Ebene u. s. w. sind auf dieselben bedingt.

Unter Hebel versteht man eine unbiegsame Linie, die um einen gemeinschaftlichen Ruhepunkt, Bewegungspunkt, beweglich ist. Der Hebel heifst *doppelarmig*, wenn seine beiden Enden beweglich sind, und der Ruhepunkt zwischen beiden liegt; ist der Ruhepunkt an einem der beiden Enden der Linie, so ist dieses der *einarmige* Hebel.

Bei dem Hebel unterscheidet man *Kraft* und *Last.* Sind beide einander gleich, so erfolgt Gleichgewicht. Ist der Ruhepunkt eines doppelarmigen Hebels genau in der Mitte, und beide Enden des Hebels sind mit Gewichten beschwert, so müssen diese, wenn ein Gleichgewicht erfolgen soll, gleich grofs seyn; dieses ist der *gleicharmige* Hebel. Ist der Ruhepunkt aber nicht in der Mitte, sondern von einem Ende noch einmal so weit entfernt, als von dem andern, so wird ein einfaches Gewicht an dem längern Ende einem doppelten an dem kürzern Ende das Gleichgewicht halten; bei 3-, 4- und mehrfachem Abstande wird unter gleichen Umständen ein einfaches Gewicht dem 3-, 4- und mehrfachen das Gleichgewicht halten; man nennt diese Art Hebel den *ungleicharmigen.* Es erfolgt überhaupt ein Gleichgewicht am Hebel, wenn sich die Gewichte oder Kräfte *verkehrt* verhalten, wie ihre Entfernung vom Ruhepunkt; oder das Gewicht in die Entfernung multiplicirt, mufs für Kraft und Last *gleich* seyn, wenn ein Gleichgewicht erfolgen soll. Diese Gesetze gelten auch für den einarmigen Hebel.

Indem aber ein einfaches Gewicht einem 2-, 3-, 4fachen das Gleichgewicht halten kann, mufs es bei der Bewegung in der *nämlichen Zeit*

einen 2-, 3-, 4fachen Raum durchlaufen, in welchem jenes 2-, 3-, 4fache einen einfachen Raum durchläuft. Was also beim Hebel an Kraft gewonnen wird, muſs wieder an Raum und Zeit verloren gehen.

Die Anwendung des Hebels findet im gemeinen Leben sehr häufig statt. Die gewöhnliche Wage ist ein gleicharmiger Hebel; die Schnell-Wage, Hebebäume, Ruder, Zangen, sind ungleicharmige Hebel. Das Wurzelschneidemesser, die untern Rollen des Flaschenzugs wirken als einarmige Hebel u. s. w.

Die *schiefe Ebene* wird auch sehr häufig in der Mechanik angewendet, um Lasten bergan zu bewegen. Man hat dann nicht das ganze Gewicht zu überwältigen, und bedarf um so weniger Kraft, je mehr sich die schiefe Fläche der horizontalen nähert. Der Keil, das Messer, die Schraube u. s. w. gründen sich auf die Gesetze der schiefen Ebene.

§. 97. Die eben angeführten *reinen* Gesetze der Bewegung und Schwere lassen sich aber nicht ganz vollkommen durch den Versuch darthun, sondern nur annäherungsweise. (Der Kreislauf der Gestirne zeigt sie aber in ihrer höchsten Reinheit.)

Die Hindernisse, die den reinen Versuch unmöglich machen, sind vorzüglich die *Reibung* und der *Widerstand der Medien* (Luft, Wasser). — Körper, die sich auf horizontalen Flächen bewegen, kommen endlich in Ruhe. Je glätter die Körper sind, um so länger werden sie sich zwar fort bewegen, wie Kugeln auf Eis; allein es gibt keine *vollkommen* glatte feste Körper, und die die Erdoberfläche überall umgebende Luft leistet beständig Widerstand, daher die Bewegung immer vermindert wird, und zuletzt aufhört. — Pendel hören aus demselben Grunde auf zu schwingen. — Die Schwere wirkt nicht gleichförmig beschleunigend, und bei verschiedenen Körpern scheinbar verschieden. Eine Bleikugel fällt in der Luft schneller zu Boden als eine Pflaumfeder. (Im luftleeren Raume fallen aber beide gleich schnell.)

Diese Widerstände müssen in der Mechanik wohl beachtet, und wo es nöthig ist, möglichst entfernt, oder vermindert werden; z. B. bei den Gesetzen des Hebels, des Pendels, wo auch das *Gewicht* desselben berücksichtiget werden muſs; denn bei den angeführten reinen Gesetzen wurde der Hebel gewichtlos angenommen. Oft werden diese Widerstände als Kräfte benutzt. — Fliegen, Segeln, Schwimmen. — Bei der schiefen Ebene, die Reibung, wie bei der Schraube u. s. w.

## *Von dem Druck der tropfbaren Flüssigkeiten (Hydrostatik).*

§. 98. Vermöge der unendlichen Kleinheit der Theilchen eines flüssigen Körpers, und der leichten Beweglichkeit derselben, dem Streben nach Zusammenhang und Gleichgewicht, breitet sich derselbe überall hin aus, wohin er nach dem Gesetze der Schwere gelangen kann. Alle denkbare Theilchen eines zusammenhängenden, gleichartigen, flüssigen Körpers leisten einander gleichen Widerstand, wenn die

Oberfläche horizontal ist. Sie beharren alle in ihrer eingenommenen Lage, wie bei einer festen Masse, und die Flüssigkeit bleibt in Ruhe.

Jedes Theilchen einer ruhenden Flüssigkeit, welche wir uns in einem Gefäfse befindlich denken wollen, strebt durch sein eigenes Gewicht abwärts; die unter der Oberfläche, z. B. in der Mitte, befindlichen, haben zugleich das Gewicht der über ihnen liegenden Theilchen zu tragen, dennoch sinkt keines, weil sie die unter ihnen befindlichen Theilchen aus ihrer Stelle drängen müfsten, welche ihnen aber eben so stark entgegen drücken; d. h. jeder gröfsere oder kleinere Theil einer ruhenden Flüssigkeit wird durch sein eigenes Gewicht und durch das Gewicht aller übrigen Theilchen an seinem Ort erhalten.

§. 99. Man denke sich irgend einen zusammenhängenden Theil der Flüssigkeit, z. B. eine in verschiedene Erweiterungen und Verengerungen und an 2 Orten nach oben ausgehende Krümmung, so wird dieser bezeichnete Theil von den ihn umschliefsenden Theilen allerwärts eben so stark gedrückt werden, als er selbst nach allen Seiten hin auf seine Umgebung drückt. Stärker kann er nicht gedrückt werden, sonst würde er weichen, auch nicht schwächer, sonst würde ihm die übrige Flüssigkeit Platz machen; welches doch beides nicht geschieht.

Denken wir uns diesen Theil allerwärts von einem festen Körper begränzt, z. B. in einer Röhre eingeschlossen, so wäre derselbe Fall; die Röhre könnte nicht stärker und nicht schwächer auf die Flüssigkeit drücken, als diese selbst auf die Theile der Röhre drückt (die hier stark genug angenommen wird, um der Flüssigkeit hinlänglich Widerstand leisten zu können).

§. 100. In einer jeden gekrümmten Röhre von beliebiger Gestalt und gleicher oder verschiedener Weite, deren beide offene Enden aufwärts gerichtet sind, steht jede zusammenhängende gleichartige Flüssigkeit, wenn sie in Ruhe ist, gleich hoch, d. h. die Flüssigkeit bildet in beiden Enden eine Horizontalebene.

Unter keiner andern Bedingung kann eine zusammenhängende homogene Flüssigkeit ruhen. Wird der eine Schenkel der Röhre mit Flüssigkeit weiter angefüllt, so steigt sie in dem andern Schenkel so lange, bis die horizontale Ebene wieder hergestellt ist. Wenn die beiden Schenkel der gekrümmten Röhre Flüssigkeiten von verschiedenem spec. Gewichte enthalten, die sich nicht mischen können, so verhalten sich die Höhen der im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeitssäulen umgekehrt, wie ihre spec. Gewichte. Man giefse in den einen Schenkel Quecksilber, in den andern Wasser, so wird eine Quecksilbersäule von 1 Zoll Länge eine Wasser-

säule von 13,5 Zoll im Gleichgewicht halten. Das spec. Gewicht des Quecksilbers ist aber 13,5.

§. 101. Wäre der eine Schenkel weiter als der andere, und man füllte den engern über die Horizontalebene mit einer und derselben Flüssigkeit an, so müfste der weitere eben so hoch angefüllt werden, wenn Ruhe erfolgen soll, und es hält in diesem Falle eine kleine Masse Flüssigkeit einer viel gröfsern das Gleichgewicht. Man findet den kubischen Inhalt beider Schenkel, und die Menge Flüssigkeiten, die sich so das Gleichgewicht halten, wenn beide Säulen Cylinder oder Prismen sind, wenn man ihre Flächen mit ihren Höhen multiplicirt.

Z. B. Der engere Schenkel habe im Lichten 0,5 Quadratzoll Fläche, er werde 12 Fufs hoch mit Wasser angefüllt, der weitere Schenkel habe 50 Quadratzoll Fläche, so mufs dieser ebenfalls 12 Fufs hoch mit Wasser angefüllt werden. Der Inhalt des engen Schenkels ist 12 . 12 . 0,5 = 72 halbe oder 36 ganze Kubikzolle. Der Kubikzoll Wasser wiege 288 Gran, so enthält der engere Schenkel 21,6 Unzen; die Grundfläche des weitern Schenkels, = 50 Quadratzoll mit 12 . 12 multiplicirt, gibt den Inhalt derselben zu 7200 Kubikzollen an, welcher von 270 Pfunden Wasser angefüllt wird: also halten in diesem Fall 21,6 Unzen 270 ℔ das Gleichgewicht. — Anstatt Wasser mufs jede andere Widerstand leistende Kraft dieselbe Gewalt auf die weitere Flüssigkeitssäule ausüben. Wäre daher der weitere Schenkel abgeschnitten, und mit einem festen Körper verschlossen, so hätte dieser ebenfalls einer Last von 270 ℔ Widerstand zu leisten. Erweitert oder verengert sich überhaupt eine Flüssigkeitssäule gegen ihre Grundfläche zu, so hat diese jederzeit so viel Last zu tragen, als wenn die Flüssigkeitssäule von der Grundfläche an, gleiche Weite hätte. Hieraus erklärt sich die Kraft hoher Flüssigkeitssäulen, die sich gegen ihre Basis erweitern. — Zersprengen von Fässern, Felsen u. s. w. *Wolfs* anatomischer Heber. — Eine für die Pharmacie höchst wichtige Anwendung dieses hydrostatischen Gesetzes ist die *Real'sche Presse* (die Beschreibung derselben siehe bei den Geräthschaften). *Brahma's* hydraulische Presse.

Es finden hier übrigens, hinsichtlich der Zeit und des Raums zwischen Kraft und Last, dieselben Gesetze Statt, wie beim Hebel (Seite 19). Setzt sich die Flüssigkeit in einer gekrümmten Röhre, deren Schenkel sich wie 6 : 1 verhalten, ins Gleichgewicht, so mufs die Flüssigkeit in der engern Röhre in derselben Zeit einen 6fachen Raum durchfallen, während sie in der weitern nur um eins steigt u. s. w.

§. 102. Ist der eine von zwei offenen Schenkeln einer Röhre kürzer als der andere, und man will den längern mit Wasser angefüllt erhalten, so ist aus dem Vorhergehenden klar, dafs das Wasser aus dem kürzern beständig auslaufen mufs. Hat das kürzere Ende anstatt einer weiten Oeffnung, nur eine sehr feine in der Mitte, so springt das Wasser mit Gewalt heraus und sollte, der Theorie zufolge, so hoch steigen, als es in dem andern steht. Aber wegen der Adhäsion des Wassers an die Wände der Röhre, dem Druck des wieder herabfallenden Wassers, und dem Widerstand der Luft, gelangt der Strahl nie so hoch. Eine solche Einrichtung ist der Springbrunnen.

Bestimmung des Drucks, den jeder Theil eines mit einer Flüssigkeit angefüllten Gefäfses von ihr zu bestehen hat. Horizontales Ausfliefsen des Wassers aus verschiedenen hohen Flüssigkeitssäulen. Abnahme des Strahls.

Verhalten nicht mischbarer Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht bei ihrem Vermengen. Die specifisch leichtern werden von den specifisch schwerern Flüssigkeiten so lange aus ihrer Stelle getrieben, bis sie völlig auf der Oberfläche der specifisch schwerern Flüssigkeiten sich befinden, denn jene können dem stärkern Druck dieser nicht hinreichenden Widerstand leisten, und müssen also weichen. — In sehr engen Röhren können specifisch schwerere Flüssigkeiten über specifisch leichtern schwimmend erhalten werden. — Erklärung. —

Gleichgewicht der Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht, z. B. Wasser und Quecksilber in einer gekrümmten Röhre, u. s. w.

§. 103. Ein fester Körper in eine Flüssigkeit getaucht, leidet eben denselben Druck von der umgebenden Flüssigkeit, als ein *eben so grofser Theil* dieser Flüssigkeit, der an dessen Stelle getreten wäre, erlitten hätte. Dieser wird aber von der Flüssigkeit dergestalt getragen, dafs sein Gewicht, mit dem er sinken will, gleichsam vernichtet wird (§. 98. u. s. f.); denn er bleibt an seiner Stelle. Der feste Körper wird also nur in dem Falle sinken, wenn er ein gröfseres Gewicht hat, als ein gleichgrofser Theil Flüssigkeit; denn nur mit diesem Ueberschufs vermag er zu sinken. Ein Faden u. s. w., an dem der feste Körper hängt, hat also nur dieses Mehr zu tragen, so lange er in der Flüssigkeit eingetaucht ist. — Leichte Bewegung eines mit Wasser gefüllten Eimers, so lange er unter Wasser getaucht ist, u. s. w.

§. 104. Ein fester Körper in zweierlei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht versenkt, verliert in der schwereren mehr als in der leichtern.

Zwei feste Körper von gleichem *Volumen*, aber ungleichem absoluten Gewicht, in dieselbe Flüssigkeit getaucht, verlieren *gleichviel*.

Dagegen verlieren von zwei festen Körpern, die gleiches Gewicht, aber ungleiche Gröfse haben, *derjenige am meisten*, welcher das *gröfste Volumen* hat.

Hat der feste Körper mit der Flüssigkeit, in die er getaucht wird, gleiches specifisches Gewicht, so verliert er sein ganzes Gewicht.

§. 105. Ein fester Körper, dessen specifisches Gewicht geringer ist, als das specifische Gewicht des Wassers, wird, in dasselbe getaucht, mehr Wasser verdrängen, als er wiegt. Er wird also von dem Wasser aufwärts getrieben, bis das Gewicht des Wassers dem Gewichte des eingesenkten Theils gleich ist. — Er schwimmt auf dem Wasser, wie die specifisch leichtern Flüssigkeiten auf schweren schwimmen. —

Von 2 Körpern, die ein verschiedenes specifisches Gewicht haben, aber leichter als Wasser sind, steigt der specifisch leichtere schneller auf die Oberfläche, und taucht nicht so tief ein, als der specifisch schwerere.

Diese Gesetze finden ihre Anwendung bei Erforschung des specifischen Gewichts der Körper.

Hierzu dient 1. die *hydrostatische Wage.* Eine gewöhnliche, sehr empfindliche, Wage mit Vorrichtungen, um an Fäden u. s. w. feste Körper in Flüssigkeiten zu tauchen.

Man wiegt die festen Körper in der Luft, taucht sie, wenn die Wage im Gleichgewicht steht, an Fäden, Haar u. s. w. hängend, in die Flüssigkeit; die Schale mit dem eingetauchten Körper wird steigen, man stellt das Gleichgewicht durch aufzulegende Gewichte wieder her, und dividirt mit diesem gefundenen in das absolute Gewicht des Körpers, so gibt dieses das specifische. Das Gewicht des festen Körpers in der Luft betrage 230 Gr., im Wasser verliere er 115 Gr., so ist dieser Verlust genau das Gewicht einer dem Volumen des Körpers absolut gleichen Menge Wassers. Ein Volum des Körpers wiegt also 230 Gr. und das gleiche Volum Wasser 115 Gr. Nehmen wir nun an, das Wasser wiege = 1, so ist das Gewicht des Körpers in gleichem Volumen = 2, denn 115 : 230 = 1 : 2.

Auf diese Art kann man auch das Volumen eines festen Körpers finden, wenn man das specifische Gewicht der Flüssigkeit kennt. Ein Kubikcentimeter Wasser von 4,1° C. wiegt genau ein Gramm, ein Körper wiege in der Luft 230 Grammen, er verliere im Wasser bei 4,1°, gewogen 115 Grammen, so beträgt sein Volumen 115 Kubikcentimeter.

Ein Loth Darmstädter Gewicht Wasser bei 4,1° C. ist genau ein Kubikzoll D. Maafs; der Körper wiege in der Luft 230 Loth, verliere im Wasser gewogen bei 4,1° 115 Loth, so beträgt sein Volumen genau 115 Kubikzoll.

Feste Körper, die specifisch leichter als die Flüssigkeit sind, beschwert man mit Gewichten, dafs sie untersinken, bemerkt zuerst den Gewichtsverlust des zugesetzten Körpers, zieht diesen von dem ganzen Verlust ab, so gibt dieses das Gewicht des Flüssigkeits-Volumens, welches der Körper verdrängt hat. Dividirt man nun in dieses Gewicht mit dem absoluten, so erfährt man wie viele Mal schwerer die Flüssigkeit als der feste Körper ist. Nimmt man die Flüssigkeit als Einheit an, und dividirt damit in das Gewicht des festen Körpers, so erhält man das specifische Gewicht desselben in Bruchtheilen.

Das specifische Gewicht der Flüssigkeit erhält man auf gleiche Weise. Es wird ein fester Körper, der specifisch schwerer ist, in dieselben getaucht. Er wird in der schwerern mehr verlieren als in der leichtern (§. 104.), und durch Vergleichung dieser Gewichtsverluste ergibt sich das specifische Gewicht derselben.

Oder die Wage ist mit einem Gefäfs (Maafs) versehen, welches angefüllt und gewogen, das specifische Gewicht verschiedener Flüssigkeiten anzeigt. — Hiebei wird eine Flüssigkeit, gewöhnlich Wasser, als Einheit angenommen. Fafst das Maafs nun etwa 1000 Einheiten Wasser, so gibt das absolute Gewicht jeder Flüssigkeit, womit das Gefäfs angefüllt wird, ohne weitere Rechnung zugleich ihr specifisches Gewicht an. Eine kleine Flasche wiege man leer, d. h. mit Luft gefüllt, man fülle sie sodann mit destillirtem Wasser und nehme das Gewicht, wird sie nun wieder vollkommen ausgetrocknet mit der Flüssigkeit gefüllt und aufs Neue gewogen, so hat man das Gewicht eines gewissen Volumen Wassers und das Gewicht eines absolut gleichen Volums der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht man bestimmen will. Das Gewicht des leeren Glases mit dem aufge-

setzten Stöpsel sey 760 Gran, das Gewicht des mit Wasser genau gefüllten Glases = 1360, so enthält es 1360 — 760 = 500 Gr. Wasser. Mit einer andern Flüssigkeit gefüllt wiege das Glas 1250 Gr., so ist das Gewicht desselben 1250 — 760 = 490 Gr. Das Gewicht des Wassers = 500 Gr. verhält sich nun zu dem Gewicht seines gleichen Volumens der andern Flüssigkeit = 490 Gr. wie 1 : 0,980; die letztere Zahl drückt das spec. Gewicht der Flüssigkeit aus. Hierbei ist die Temperatur der Flüssigkeit und des Wassers zu beachten und bei genauen Bestimmungen mufs ausgekochtes, d. h. luftfreies destillirtes Wasser genommen werden. (Die Bestimmung des spec. Gewichts der Gasarten siehe §. 111. Anm.)

Nach §. 100. kann man aus der ungleichen Höhe zweier, in einer gekrümmten zweischenklichen Röhre mit einander in Verbindung stehenden Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, ihr specifisches Gewicht annäherungsweise bestimmen. Man giefse in den einen Schenkel Wasser, in den andern Aether und trage die Höhe der Aethersäule und der Wassersäule, welche die erstere im Gleichgewicht hält, mit einem Zirkel auf einen Maafsstab. Die Höhe der Aethersäule betrage 18 Linien, die der Wassersäule 13 Linien, so ist das specifische Gewicht des Aethers = 0,722, denn 18 : 13 = 1 : 0,722. Da bei der Bestimmung des spec. Gewichts die Körper in der Luft gewogen werden, und nach §. 103. ein Körper am Gewicht so viel verliert, als die Flüssigkeit wiegt, die er aus ihrem Raume verdrängt, so müfste man, um sein wahres Gewicht zu haben, noch das Gewicht der verdrängten Luft dem scheinbaren absoluten Gewichte hinzurechnen. Da sich ferner mit dem Barometerstande das Gewicht der Luft ändert, so müfste man bei genauen Bestimmungen des spec. Gewichts hierauf Bedacht nehmen, allein diese Fehlerquellen sind verschwindend.

2. Die *Aräometer, Spindeln.* Diese sind hohle verschlossene Kugeln oder Cylinder von Glas oder Metall, die unten beschwert sind, damit sie senkrecht stehen, oben sich in einen dünnen Cylinder (Röhre) oder Prisma verlängern und entweder mit einer Scale versehen sind, oder mit Gewichten beschwert werden. Man hat sie für verschiedene Flüssigkeiten; sie zeigen entweder das spec. Gewicht der Flüssigkeiten, oder den Gehalt einer gemischten Flüssigkeit, z. B. Alkohol im Branntwein, Salz, Säuren in Wasser u. s. w.

*Baumé's Aräometer für Flüssigkeiten, welche schwerer sind als Wasser.* Baumé tauchte das Instrument in destillirtes Wasser, und bezeichnete den Punkt der Röhre, welchen die Oberfläche des Wassers berührt, mit 0°. Man bringt nun das Instrument in eine Mischung von 85 Thl. Wasser und 15 Thl. Kochsalz; diese Flüssigkeit ist schwerer wie reines Wasser, die Röhre wird also weniger tief einsinken. Man bemerkt sich den Punkt, wo die Oberfläche der Kochsalzlösung die Röhre berührt und bezeichnet ihn mit 15. Man theilt in 15 gleiche Theile den Raum zwischen 0 und 15 und trägt diese Grade mit einem Zirkel unterhalb 15 auf die ganze Länge der Röhre. Die Grade unter 0 geben das spec. Gewicht der Flüssigkeiten an, welche schwerer sind als Wasser.

*Baumé's Aräometer für leichtere Flüssigkeiten.* Zur Graduirung dieses Aräometers wendete Baumé eine Auflösung von 10 Thl. Kochsalz in 90 Thl. Wasser an, er bezeichnete den Punkt der Röhre, wo sie von der Flüssigkeit berührt wurde mit 0, er brachte es darauf in destillirtes Wasser und bezeichnete den zweiten Punkt mit 10, er trug nun diese Theilung oberhalb 0 und unterhalb 10 auf die ganze Länge der Röhre.

*Cartier's Aräometer für leichte Flüssigkeiten.* Der Punkt 0 ist bei diesem Aräometer der nämliche, wie bei dem vorhergehenden, aber die Eintheilung in Grade weicht davon ab, 30 Grade nach *Cartier* sind gleich 32 Graden nach *Baumé.*

*Gay-Lussac's hunderttheiliger Aräometer.* Dieses Instrument zeigt 0 in reinem Wasser bei 12° R. und 100 in absolutem Alkohol. Jeder Grad

zeigt 1 Procent absoluten Alkohol an. Taucht das Instrument bis 74 in reinen Weingeist ein, so enthält dieser 74 Proc. Alkohol.

Bei der Anwendung der Aräometer hat man zu beachten, dafs das Volumen und damit das spec. Gewicht der Flüssigkeiten sich ändert mit der Temperatur. Die Angaben des Instruments sind also nur in dem Fall genau, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 12° R. oder 15° C., d. h. die nämliche ist, bei welcher dasselbe graduirt wurde. In Weingeist von 24° R. Temperatur sinkt das Instrument um 12 Aräometergrade tiefer ein als bei 12° R. *Gay-Lussac* hat Tafeln construirt, in welchen die Aenderungen in dem Gehalt des Weingeistes je nach der Temperatur angegeben sind. Ein Beispiel wird die Nützlichkeit dieser Tafeln einleuchtend machen. Man kauft bei 2° Temperatur 500 Maafs Weingeist, welcher nach dem Centesimal-Aräometer 44 Grade zeigt, die Tafel zeigt an, dafs dieser Weingeist bei 12° R. 49 Procente d. h. Grade Alkohol enthält. Erhitzt man nun die 500 Maafs Weingeist von 2° R. auf 12° R., so hat man $504\frac{1}{2}$ Maafs, so dafs man in diesen 500 Maafs Weingeist bei 2° Temperatur nur 44 Aräometergrade, in der Wirklichkeit aber $504\frac{1}{2}$ Maafs von 49 Aräometergraden kauft oder verkauft. (s. Handwörterbuch der Chemie von *Poggendorff* und *J. Liebig* den Artikel Alkoholometrie.)

Es folgen hierbei die gebräuchlichsten Aräometertafeln.

***Baumé's Aräometer für schwerere Flüssigkeiten (Säuren, Syrupe etc.), verglichen mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeiten. (Soubeiran's Traité de pharmacie.)***

| Grade. | Dichtigkeit. | Grade. | Dichtigkeit. | Grade. | Dichtigkeit. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,000 | 25 | 1,210 | 50 | 1,532 |
| 1 | 1,007 | 26 | 1,221 | 51 | 1,549 |
| 2 | 1,014 | 27 | 1,231 | 52 | 1,566 |
| 3 | 1,022 | 28 | 1,242 | 53 | 1,583 |
| 4 | 1,029 | 29 | 1,252 | 54 | 1,601 |
| 5 | 1,036 | 30 | 1,261 | 55 | 1,618 |
| 6 | 1,044 | 31 | 1,275 | 56 | 1,637 |
| 7 | 1,052 | 32 | 1,286 | 57 | 1,656 |
| 8 | 1,060 | 33 | 1,298 | 58 | 1,676 |
| 9 | 1,067 | 34 | 1,309 | 59 | 1,695 |
| 10 | 1,075 | 35 | 1,321 | 60 | 1,715 |
| 11 | 1,083 | 36 | 1,334 | 61 | 1,736 |
| 12 | 1,091 | 37 | 1,346 | 62 | 1,758 |
| 13 | 1,100 | 38 | 1,359 | 63 | 1,779 |
| 14 | 1,108 | 39 | 1,372 | 64 | 1,801 |
| 15 | 1,116 | 40 | 1,384 | 65 | 1,823 |
| 16 | 1,125 | 41 | 1,398 | 66 | 1,847 |
| 17 | 1,134 | 42 | 1,412 | 67 | 1,872 |
| 18 | 1,143 | 43 | 1,426 | 68 | 1,897 |
| 19 | 1,152 | 44 | 1,440 | 69 | 1,921 |
| 20 | 1,161 | 45 | 1,454 | 70 | 1,946 |
| 21 | 1,171 | 46 | 1,470 | 71 | 1,974 |
| 22 | 1,180 | 47 | 1,485 | 72 | 2,000 |
| 23 | 1,190 | 48 | 1,501 | 73 | 2,031 |
| 24 | 1,199 | 49 | 1,516 | 74 | 2,059 |

*Vergleichung der in Frankreich gebräuchlichsten Alkoholometer.*
*(Aräometer für leichtere Flüssigkeiten.)*

| *Baumé.* | *Cartier.* | Dichtigkeit. | *Gay-Lussac.* |
|---|---|---|---|
| 10 | 10 | 1,000 | 0 |
| 11 | 10,92 | 0,993 | 5 |
| 12 | 11,84 | 0,987 | 10 |
| 13 | 12,76 | 0,979 | 17 |
| 14 | 13,67 | 0,973 | 23 |
| 15 | 14,59 | 0,966 | 29 |
| 16 | 15,51 | 0,960 | 34 |
| 17 | 16,43 | 0,953 | 40 |
| 18 | 17,35 | 0,947 | 43 |
| 19 | 18,26 | 0,941 | 47 |
| 20 | 19,18 | 0,935 | 50 |
| 21 | 20,10 | 0,929 | 53 |
| 22 | 21,02 | 0,923 | 56 |
| 23 | 21,94 | 0,917 | 59 |
| 24 | 22,85 | 0,911 | 61 |
| 25 | 23,77 | 0,905 | 64 |
| 26 | 24,69 | 0,900 | 66 |
| 27 | 25,61 | 0,894 | 69 |
| 28 | 26,53 | 0,888 | 71 |
| 29 | 27,44 | 0,883 | 73 |
| 30 | 28,38 | 0,878 | 75 |
| 31 | 29,29 | 0,872 | 77 |
| 32 | 30,31 | 0,867 | 79 |
| 33 | 31,13 | 0,862 | 81 |
| 34 | 32,04 | 0,857 | 83 |
| 35 | 32,96 | 0,852 | 85 |
| 36 | 33,88 | 0,847 | 86 |
| 37 | 34,80 | 0,842 | 88 |
| 38 | 35,72 | 0,837 | 89 |
| 39 | 36,63 | 0,832 | 90 |
| 40 | 37,65 | 0,827 | 91 |
| 41 | 38,46 | 0,823 | 93 |
| 42 | 39,40 | 0,818 | 94 |
| 43 | 40,31 | 0,813 | 96 |
| 44 | 41,22 | 0,809 | 97 |
| 45 | 42,14 | 0,804 | 98 |
| 46 | 43,06 | 0,800 | 99 |
| 47 | 43,98 | 0,795 | 100 |
| 48 | 44,90 | 0,791 | „ |

*Vergleichung der in Deutschland gebräuchlichsten Alkoholometer.*

| Spec. Gewicht der Flüssigkeit. | Grade nach *Beck.* | Procentgehalt: nach dem Gewicht, oder Grade nach *Richter.* | Procentgehalt: nach dem Volumen, oder Grade nach *Tralles.* |
|---|---|---|---|
| 0,791 | — 45 | — 100 | 100 |
| 0,794 | — 44 | — 99 | 99 |
| 0,798 | — 43 | — 98 | |
| 0,801 | — 42 | — 97 | 98 |
| 0,805 | — 41 | — 95 | 97 |
| 0,809 | — 40 | — 94 | 96 |
| 0,813 | — 39 | — 92 | 95 |
| 0,817 | — 38 | — 90 | 94 |
| 0,821 | — 37 | — 89 | 92 |
| 0,825 | — 36 | — 87 | 91 |
| 0,829 | — 35 | — 86 | 90 |
| 0,833 | — 34 | — 84 | 88 |
| 0,837 | — 33 | — 83 | 87 |
| 0,841 | — 32 | — 81 | 85 |
| 0,845 | — 31 | — 80 | 84 |
| 0,850 | — 30 | — 78 | 82 |
| 0,854 | — 29 | — 76 | 80 |
| 0,858 | — 28 | — 74 | 77 |
| 0,862 | — 27 | — 73 | |
| 0,867 | — 26 | — 71 | 75 |
| 0,871 | — 25 | — 70 | 73 |
| 0,876 | — 24 | — 67 | |
| 0,880 | — 23 | — 65 | 71 |
| 0,885 | — 22 | — 63 | 70 |
| 0,890 | — 21 | — 61 | 67 |
| 0,894 | — 20 | — 59 | 65 |
| 0,899 | — 19 | — 57 | 63 |
| 0,904 | — 18 | — 54 | 61 |
| 0,909 | — 17 | — 52 | 60 |
| 0,913 | — 16 | — 51 | 57 |
| 0,918 | — 15 | — 48 | 54 |
| 0,923 | — 14 | — 46 | 52 |
| 0,928 | — 13 | — 44 | 50 |
| 0,934 | — 12 | — 41 | 47 |
| 0,939 | — 11 | — 39 | 43 |
| 0,944 | — 10 | — 36 | 40 |
| 0,949 | — 9 | — 33 | 37 |
| 0,955 | — 8 | — 30 | 34 |
| 0,960 | — 7 | — 27 | 32 |
| 0,965 | — 6 | — 25 | 30 |
| 0,971 | — 5 | — 21 | 24 |
| 0,977 | — 4 | — 17 | 18 |
| 0,982 | — 3 | — 13 | 13 |
| 0,988 | — 2 | — 9 | 8 |
| 0,994 | — 1 | — 5 | 4 |
| 1,000 | — 0 | — 0 | 0 |

Das *Nicholsonsche Aräometer* dient zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper. Es hat oben ein Schälchen, welches aufser dem Wasser bleibt, und ist unten mit einem Eimerchen versehen. Man legt den zu wiegenden Körper auf das Schälchen und beschwert es mit Gewichten, bis das Instrument im Niveau steht, wodurch man das absolute Gewicht erhält: man legt jetzt den Körper in das Eimerchen, und bringt das Aräometer durch Gewichte wieder ins Niveau; mit diesem Gewichts-Unterschied dividirt man in das absolute, so erhält man das specifische Gewicht. — Ueber *Leslie's* Aräometer zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Pulver s. Magaz. für Pharmac. Bd. 16. S. 117.

Bei diesen Versuchen ist die gröfste Pünktlichkeit nöthig, und besonders die *Temperatur* zu berücksichtigen, daher sie nicht ohne ein Thermometer angestellt werden dürfen. (Das spec. Gewicht der Körper nach Angabe dieses Handbuchs ist bei 12° R. zu verstehen, wenn nicht eine andere Temperatur bemerkt ist.) Sehr ausführlich ist dieser Artikel abgehandelt in *Meifsners* Aräometrie, Wien 1816; ferner in *Gehlens* physikalischem Wörterbuch, 2te Auflage, Leipzig 1825, Seite 349.

Die Aräometer zeigen, dafs feste Körper von gröfserem specifischen Gewicht als Wasser darin schwimmen können, weil sie wegen ihrer hohlen Beschaffenheit mehr Flüssigkeit verdrängen, als sie wiegen. Es hängt also häufig von der Gestalt der Körper ab, ob sie schwimmen. Anwendung hiervon geben die Schiffe, das Schwimmen mit Blasen, Schwimmgürtel u. v. A.

Holz schwimmt im Wasser, obgleich es specifisch schwerer ist, wegen seiner porösen Beschaffenheit. Die Zwischenräume sind mit der 800 Mal leichtern Luft angefüllt, und es müfste mehr Wasser verdrängen, als es im Ganzen mit der eingeschlossenen Luft wiegt, darum kann es nicht sinken.

## *Vom Druck der Luft (Aërostatik).*

§. 106. Unsere Erde ist mit einer ausdehnsamen Flüssigkeit (Luft) umgeben, die allerwärts, wo keine feste und tropfbarflüssige Körper sind, den Raum um dieselbe erfüllt. Als Flüssigkeit folgt sie den bisher abgehandelten Gesetzen; dabei hat sie aber noch die den ausdehnsamen Flüssigkeiten zukommende Eigenschaft, sich durch äufsere Kraft oder Last zusammendrücken zu lassen, und bei hinweggenommenem Widerstand sich auszudehnen (§. 37.), welches den tropfbaren Flüssigkeiten nur in sehr geringem Grade zukommt.

Taucht man ein leeres? (d. i. mit Luft angefülltes) Glas mit der Mündung nach unten gekehrt, unter Wasser, so tritt etwas Wasser hinein, und es wird um so mehr hineindringen, je tiefer man das Gefäfs einsenkt, weil die Luft um so mehr zusammengedrückt wird, je gröfser das Gewicht der auf ihr lastenden Wassersäule ist. (Zersprengen zugestopfter, mit Luft angefüllter Flaschen in beträchtlicher Meerestiefe.) Bringt man das Gefäfs in derselben Richtung wieder mit der Mündung bis an die Oberfläche des Wassers, so tritt alles Wasser wieder heraus.

§. 107. Aus einer oben geschlossenen, unten offenen, nicht sehr weiten, oder unten spitz zulaufenden Röhre, die mit Wasser angefüllt ist, läuft dasselbe nicht aus, weil die Luft, als ein schwerer flüssiger Körper, gegen die untere Oeffnung drückt, und das Wasser hindert, seinen Ort zu verändern. Oeffnet man die Röhre oben, so fliefst es aus, weil jetzt die Luft auf beide Oeffnungen gleich stark drückt, wo-

durch sich beide Gegendrücke heben, (ausgleichen) und das Wasser seiner Schwere folgen kann.

Der Stechheber, — Jungferntrichter, — das Tropfglas, — u. s. w. sind Anwendungen dieses Gesetzes.

Ist die untere Oeffnung sehr weit, so fliefst das Wasser doch aus, weil es so nicht sogleich ruhig stehen kann, es schwankt, schlägt Wellen, wodurch ungleicher Druck entsteht, und der Luft gestattet wird aufzusteigen.

Verhinderung des Ausfliefsens durch aufgelegtes Papier u. s. w.

§. 108. Da die Luft schwer und compressibel ist, so werden die untern Lufttheilchen durch die darüberstehenden zusammengedrückt und sie mufs an niedern Stellen der Erde dichter seyn, als an höhern, weil diese eine geringere Luftsäule zu tragen haben als jene.

§. 109. Ein Gefäfs, auf der flachen Erde mit Luft gefüllt und geschlossen, wird, wenn es auf einem hohen Berg geöffnet wird, einen Theil der Luft aus einer engen Oeffnung mit einer gewissen Heftigkeit entweichen lassen. Hierbei mufs aber die Temperatur an beiden Orten gleich seyn, wenn der Versuch richtig seyn soll.

Oeffnet man hingegen ein von Luft zum Theil oder ganz entleertes Gefäfs, so strömt die äufsere Luft mit Gewalt hinein. Ist die Oeffnung unter Wasser getaucht, so kann die Luft zwar nicht hinein, sie drückt aber auf das Wasser und treibt dieses in das Gefäfs.

Diese Erscheinungen erklären sich aus dem Gleichgewichtstreben der Flüssigkeiten.

Die Alten glaubten es in einem Abscheu vor dem leeren Raum (fuga vacui) suchen zu müssen.

Diese Eigenschaft der Flüssigkeit wendet man häufig im gemeinen Leben bei verschiedenen Instrumenten an. Die Wirkung der Blasebälge, Spritzen, Ventilatoren, des Hebers u. s. w. gründet sich hierauf. (Unter *Heber* versteht man eine gekrümmte luftdichte Röhre, welche, wenn sie mit den Enden abwärts gekehrt und ein Schenkel in eine Flüssigkeit getaucht ist, diese, wenn die Röhre mit derselben [durch Ansaugen u. s. w.] erfüllt ist, in die Höhe hebt und zum Laufen bringt, wenn der äufsere Schenkel tiefer geneigt ist, als der Spiegel der Flüssigkeit.)

Für den Pharmaceuten ist es ebenfalls von Wichtigkeit zu wissen, dafs er unter dem Druck der Luft arbeitet, um seine Geräthschaften darnach einzurichten, das oft gefährliche Zurücktreten von Flüssigkeiten zu verhindern u. v. A. — Mehreres zum Theil hierher Gehörige wird erst später erläutert.

§. 110. In Saugpumpen und durch Heber steigt das Wasser nicht höher als ungefähr 32 Fufs.

Eben so hoch und nicht höher dürfte eine oben verschlossene, mit Wasser gefüllte, mit ihrem untern Ende in Wasser getauchte Röhre seyn. Wäre sie höher, so fliefst das Wasser aus, bis es nur ungefähr 32 Fufs hoch steht. Der Raum in der Röhre über der Wasserfläche ist luftleer. Dieses zeigt,

dafs eine Wassersäule von 32′ Höhe einer Luftsäule von gleicher Grundfläche, die von dem untern Ende der Wassersäule bis an das Ende der Atmosphäre geht, das Gleichgewicht hält: oder es wiegt diese Luftsäule eben so viel, als eine Wassersäule von gleichem Durchmesser und 32′ Höhe. Eine specifisch schwerere Flüssigkeit würde aus demselben Grunde eine geringere Höhe haben, so wie denn das gegen 13½ Mal schwerere Quecksilber in oben verschlossenen und unten offenen, in Quecksilber getauchten Röhren nur ungefähr 28 Pariser Zoll hoch stehen bleibt. Der leere Raum über der Quecksilbersäule heifst *torricellische* Leere, nach dem ersten Entdecker, *Torricelli*, genannt.

Die Luft ist in ihrem Gewicht veränderlich. Hierauf gründet sich die Einrichtung des Barometers. Man bedient sich vorzüglich zweier Arten von Barometern, des Gefäfs- und Heber-Barometers; das *Gefäfsbarometer* besteht in einer etwa 3 Fufs langen, an dem einen Ende geschlossenen, mit Quecksilber gefüllten Glasröhre, deren offenes Ende senkrecht in ein Gefäfs mit Quecksilber getaucht ist. Ist die Röhre etwa 34 Zoll lang, so fällt das Quecksilber bis auf etwa 28 Zoll herab; die Länge der Quecksilbersäule von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäfse an gemessen, nennt man die Höhe des Barometers. Es sind besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beachten, um ein vollkommenes Barometer zu verfertigen, das Quecksilber enthält Feuchtigkeit und atmosphärische Luft, auch adhärirt letztere sehr innig an den Wänden der Glasröhre; beide entfernt man durch Erhitzen des Quecksilbers in der Röhre selbst, bis zum Sieden. Vermittelst einer Skale, welche in Zolle und Linien getheilt wird und verschiebbar ist, läfst sich die Höhe der Quecksilbersäule von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäfse stets mit Leichtigkeit bestimmen. Das Barometer mufs beim Beobachten stets eine vollkommen senkrechte Stellung haben. Einflufs auf die Höhe der Quecksilbersäule hat die Temperatur des Quecksilbers; die Ausdehnung des Quecksilbers verursacht, dafs die Höhe der Quecksilbersäule zu grofs ausfällt. Ist der an der Seite angebrachte Maafsstab von Metall, so dehnt sich dieser ebenfalls aus. Die Ausdehnung der Skale macht, dafs die zu beobachtende Höhe zu klein ausfällt, denn da jeder einzelne Theilstrich durch die Ausdehnung etwas gröfser wird, so ist klar, dafs die Anzahl der Theilstriche, Linien etc., welche die gemessene Höhe ausdrücken, bei 20° weniger beträgt, als bei 0°. Beide Fehlerquellen müssen bei sehr genauen Bestimmungen in Rechnung gebracht werden, aus diesem Grunde sind an jedem Barometer sehr empfindliche Thermometer befestigt, deren Temperatur bei den Beobachtungen beachtet werden mufs. In zwei Gefäfsbarometern, in welchen der Durchmesser der Röhren ungleich ist, ist die Höhe der Quecksilbersäule ungleich, diefs rührt dann von der Capillarität her, in engen Röhren steht das Quecksilber niedriger als in weiten, um so niedriger je enger sie sind. Beträgt der Durchmesser der Barometerröhre z. B. 1 Linie, so steht darin das Quecksilber um 2 Linien zu niedrig. Zu *Heberbarometern* wählt man möglichst cylindrische Glasröhren, denen man die Form eines Hebers gibt, die Oeffnung des längern Schenkels wird verschlossen, die Röhre wird mit Quecksilber gefüllt und mufs wohl ausgekocht werden. Die Länge der Quecksilbersäule, von der Oberfläche des Quecksilbers in dem kleineren Schenkel bis zur Oberfläche des Quecksilbers in dem längeren gemessen gibt die Höhe des Barometers. Bei diesem Barometer wird die Skale meistens beweglich gemacht. Das Heberbarometer hat den grofsen Vorzug vor dem Gefäfsbarometer, dafs die Beobachtungen unabhängig sind von der Capillarität, denn da die beiden Schenkel gleichen Durchmesser haben, so ist deren Wirkung in beiden gleich und entgegengesetzt und sie heben sich mithin auf. Anwendung zu Höhenmessungen.

Das Volumen eines Gases ändert sich mit dem Druck der darauf lastet, mithin mit dem Barometerstand. Man hat bei Messung des Volumens der Gase auf den Barometerstand Rücksicht zu nehmen. Man ist übereingekommen, die Volumina der Gase bei dem Normalbarometerstand von 28 Zollen oder 336 Linien zu vergleichen. Man hat zu beachten, dafs das Volumen eines Gases bei einem Barometerstand gemessen, der niedriger ist als 336 Linien, bei der Reduction auf diesen Druck kleiner werden mufs. Bei einem höhern Druck gemessen mufs es auf 336 Linien reducirt, gröfser werden. (Die Volumina verhalten sich umgekehrt wie der Druck.)

Man hat 50 K. Z. Luft gemessen bei 327 Linien Barometerstand, welchen Raum nehmen sie ein bei 336 Linien.

$$336 : 327 = 50 : x = 48,66 \text{ K. Z.}$$

50 K. Z. Luft gemessen bei 340 Linien Barometerstand, welchen Raum nehmen sie ein bei 336 Linien.

$$336 : 430 = 50\ x = 50,595 \text{ K. Z.}$$

Aus den angeführten Beobachtungen läfst sich der Druck der Luft auf jede Quadratfläche berechnen, und so findet man, dafs ein erwachsener Mensch einen Luftdruck von ungefähr 33000 ℔ zu ertragen hat.

Wegen dem Gleichgewicht und der leichten Beweglichkeit des Flüssigen bemerken wir diesen ungeheuern Druck nicht. Er wird aber bemerkbar, so wie man das Gleichgewicht aufhebt.

§. 111. Das vorzüglichste Instrument, den Luftdruck bemerkbar zu machen, ist die *Luftpumpe* — eine der wichtigsten Entdeckungen in der Physik. — Sie wurde in der Mitte des 17ten Jahrhunderts zuerst von *Otto von Guerike* entdeckt. (Eigentlich eine vervollkommnete Saugpumpe, auf Luftverdünnung angewendet.)

Der Hauptsache nach besteht die Luftpumpe aus einem hohlen metallenen Cylinder (Stiefel), worin sich ein Stempel (Kolben, Embolus) mit Leichtigkeit, jedoch so auf und nieder bewegen läfst, dafs keine Luft zwischendurch dringen kann. Stempel und Cylinder sind mit Ventilen versehen, die sich nach oben öffnen; oder Letzterer enthält am Boden einen Hahn, der, nachdem er gestellt wird, die Communication der Luft herstellt oder hemmt. Mittelst einer Kurbel, die ein Stirnrad enthält, welches in die Zähne der Kolbenstange greift, wird die Pumpe bewegt. Der Cylinder ist durch eine feine metallene (auch mit einem Hahn verschliefsbare) Röhre mit dem Teller der Luftpumpe in Verbindung, und öffnet sich in demselben in die freie Luft. Der Teller ist eine abgeschliffene runde Metallplatte, worauf gewöhnlich eine am Rande mattgeschliffene wohlpassende Glasglocke gesetzt wird. Zieht man den Kolben in die Höhe, so bleibt bei Ventilpumpen dessen Ventil geschlossen, und das am Stiefel öffnet sich, bei Pumpen mit Hahn wird dieser vorher so gestellt, dafs die Luft blos durch die Röhre mit dem Stiefel communicirt; die Luft strömt aus der Glocke in den Stiefel, und verbreitet sich überall gleich. Beim Niederdrücken des Kolbens öffnet sich bei Ventilpumpen dessen Ventil, und das am Stiefel schliefst sich, bei Hahnpumpen wird durch eine halbe Drehung des Hahns die Communication mit der Glocke gehemmt und mit der äufsern Luft hergestellt; die Luft im Stiefel tritt also bei Ventilpumpen

über den Kolben und wird beim neuen Aufziehen entfernt, während durch Oeffnen des untern Ventils wiederum Verdünnung eintritt, bei Hahnpumpen strömt die Luft im Cylinder beim Niederdrücken des Stempels durch eine Seitenöffnung in die freie Luft, beim Wiederaufziehen desselben nach vorheriger Halbdrehung des Hahns tritt ebenfalls wieder Verdünnung ein; und dieses dauert beim wiederholten Auf- und Niederbewegen des Stempels fort, so lange als sich bei Ventilpumpen das Ventil des Stiefels beim Aufziehen öffnet, bei Hahnpumpen fällt diese Beschränkung weg.

Die Luft kann mit dieser Vorrichtung nicht *vollständig* aus der Glocke entfernt, jedoch sehr verdünnt werden. Den Grad der Verdünnung anzugeben, dient ein damit in Verbindung gesetztes Barometer oder die Birnprobe (Beschreibung). Mit wenigen Abänderungen läfst sich auch die Luft mit diesem Instrumente compriminen. — Mit der zusammendrückenden Kraft wird das Volumen der Luft vermindert und ihre Expansivkraft vermehrt (§. 39). Der Raum und die Expansivkraft stehen mit der druckenden Kraft in genauem Verhältnifs; so dafs, wenn man den Raum und die Expansivkraft, welche durch einen bestimmten Druck bewirkt werden, = 1 annimmt, der Raum der Luft, durch einen doppelt so grofsen Druck bewirkt, die Hälfte, die Expansivkraft aber das Doppelte betragen wird. Eine 3fache Kraft wird die Luft bis auf ein Drittel des ersten Volumens vermindern, die Expansivkraft der Luft wird aber das Dreifache seyn, u. s. w. Man nennt dieses Gesetz, welchem alle ausdehnsame Flüssigkeiten folgen, so lange sie ihre Form beibehalten; nach dem Entdecker, das *Mariotte'sche Gesetz.* — *Depretz* bemerkte bei mehreren Gasarten, besonders solchen, die durch Druck tropfbarflüssig und vom Wasser leicht absorbirt werden, Abweichungen von diesem Gesetz (Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 21). — Verschiedene Arten von Luftpumpen, Luftpumpen mit 2 Stiefeln; Vorrichtungen um den Druck der äufsern Luft beim Verdünnen zum Theil zu entfernen u. s. w. — Das *Manometer.*

Mit der Luftpumpe kann man die Gewalt des Luftdrucks deutlich zeigen. Die Glocken hängen überaus fest am Teller an. Ihre convexe Gestalt ist darum nothwendig, damit die einseitig von aufsen darauf wirkende Luft allerwärts mit gleicher Kraft die Theile nach innen zu drücke, wodurch keiner weichen kann. Hätten sie eine andere, z. B. abgeplattete Gestalt, so würden sie zerschmettert werden.

Zersprengen glatter Glasscheiben, einer auf einen Cylinder gespannten Blase u. s. w. durch Luftverdünnung; Zerspringen verschlossener Flaschen, wenn darin enthaltene Luft absorbirt wird.

Die Magdeburger Kugeln sind grofse, aus zwei hohlen Halbkugeln von Metall zusammengepafste Kugeln, die bei einem Durchmesser von zwei Fufs, wenn die Luft aus ihnen ausgepumpt ist, von 24 Pferden nicht auseinandergerissen werden können, während sie, wenn wieder Luft zugelassen wird, leicht auseinanderfallen.

Eine zum Theil mit Luft erfüllte Blase schwillt unter der Luftpumpe beim Evacuiren an und platzt endlich. Die Heber hören unter der Luft-

pumpe auf zu laufen. — Die *Romershausen'schen Pressen* gehören hierher.

Die grofse Gewalt zusammengeprefster Luft zeigt unter andern die Windbüchse.

Der Heronsbrunnen, Heronsball, das Spritzglas, die kartesianischen Teufelchen u. s. w., gründen sich auf die Expansibilität und Compressibilität der Luft.

Die Luftpumpe oder vielmehr der mit ihrer Hülfe zurückgebliebene leere Raum wird benutzt, um Flüssigkeiten zu verdampfen, um darin aufgelöste Körper zum Krystallisiren zu bringen und um manche Körper bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen auszutrocknen. Dabei wird stets concentrirte Schwefelsäure, welche den gebildeten Dampf mit grofser Begierde anzieht, mit in den leeren Raum gebracht.

Die Luftpumpe dient ferner, um das specifische Gewicht der Gasarten zu bestimmen. Wie bei den festen und flüssigen Körpern versteht man darunter das Gewicht derselben bei gleichem Raum; zur Vergleichung dient aber hierbei nicht das Wasser, sondern die atmosphärische Luft, deren Gewicht und Volumen man = 1 annimmt. Man sagt z. B. das specifische Gewicht der Kohlensäure beträgt 1,524, das heifst wenn ein Volumen Luft 1 wiegt, so wiegt das gleiche Volumen Kohlensäure 1,524.

Man habe 16 Kubikzoll Kohlensäure und will wissen, wie viel sie wiegen, man kennt ihr spec. Gewicht und weifs, dafs ein Kubikzoll atmosph. Luft 0,3816 Gran wiegt; in diesem Fall ist 0,3816 × 1,524 = 0,5815584 das Gewicht von 1 Kubikzoll Kohlensäure, wonach sich leicht das von 16 Kubikzoll finden läfst.

Man bedient sich zur Bestimmung des spec. Gewichts der Gasarten einer grofsen Glaskugel, welche man mit trockner Luft füllt und wiegt, sie wird alsdann vermittelst der Luftpumpe entleert und aufs neue gewogen, das, was sie am Gewichte verloren hat, ist das Gewicht der ausgepumpten Luft; der Gewichtsverlust betrage z. B. 136 Gran. In die entleerte Kugel läfst man nun zuerst die vollkommen trocknen Gasarten treten, deren spec. Gewicht man bestimmen will, es ist klar, dafs nicht mehr und nicht weniger hineingeht, als das Volumen der atmosphärischen Luft beträgt, die vor dem Auspumpen darin enthalten war; das Gewicht wird aufs neue bestimmt. Gesetzt sie wiege jetzt 71 Gr. mehr als die mit Luft gefüllte Kugel, so drücken diese 71 Gr. aus, um wie viel die Gasart mehr wiegt als ihr *gleiches* Volumen Luft. Das Gewicht der Gasart beträgt mithin 136 + 71 Gr. = 207 Gr. — 136, das Gewicht der Luft, verhält sich nun zu dem Gewichte seines gleichen Volumen des Gases, 207 = 1 : x = 1,521 spec. Gewicht der Gasart. Bestimmung des spec. Gewichts der Dämpfe siehe Wärme.

Das Gewicht der Luft und des Gases in der Glaskugel ändern sich mit dem Barometerstand §. 110. S. 32, sie ändern sich mit der Temperatur. Wenn die Bestimmungen des specifischen Gewichts der Gasarten vergleichbar seyn sollen, so müssen sie durch Rechnung auf einerlei Druck und Temperatur zurückgeführt werden. Den Rauminhalt des Gefäfses erfährt man durch Ausmessen mit Wasser oder Quecksilber, man kennt damit das Volumen der Luft. Durch die Luftpumpe kann aber kein vollkommen luftleerer Raum hervorgebracht werden, defshalb mufs auch die zurückgebliebene Luft in Rechnung gebracht werden. War der Barometerstand vor dem Auspumpen 330 Linien und ist das Quecksilber an dem Barometer der Luftpumpe bis auf 2 Linien gefallen, so ist $\frac{1}{165}$ Luft zurückgeblieben.

## Vom Schall.

Alle feste elastische und ausdehnsamflüssige (auch tropfbare) Körper gerathen durch eigenthümliche, besonders rasche, Erschütterung in eine

schwingende (wellenförmige) Bewegung, welche sie ihren Umgebungen mittheilen, und die das Ohr als ein Schall wahrnimmt. Die Luft ist in der Regel das Medium, durch welche diese Schwingungen bis an unser Ohr gelangen. Der Schall pflanzt sich vom schallenden Körper aus durch die Luft nach allen Richtungen in geraden Linien oder Strahlen (Schallstrahlen) fort. Die Luft verläfst hierbei ihren Ort nicht merklich.

Wird die Luft von einem in derselben schallenden Körper hinweggenommen, so vernimmt das Ohr keinen Schall mehr. Die Schläge einer Uhr unter der Luftpumpe werden nicht mehr wahrgenommen, wenn die Luft ausgepumpt ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich der Schall durch die Luft fortpflanzt, ist sehr grofs. Er durchläuft in einer Secunde ungefähr einen Weg von 1027 Pariser Fufs.

Feste elastische und tropfbarflüssige Körper pflanzen den Schall ebenfalls fort, und zwar schneller und oft weiter als die Luft. — Hören in verschlossenen Zimmern, Hören entfernter Kanonaden u. s. w., wenn man das Ohr an die Erde hält; Hören unter Wasser in weiten Entfernungen.

Da sich der Schall vom schallenden Punkte aus nach allen Richtungen durch die Luft fortbewegt, so gehen die Schallstrahlen immer auseinander und der Schall mufs mit der Entfernung abnehmen, weil um so weniger Schallstrahlen zum Ohr gelangen können, je weiter es vom schallenden Körper entfernt ist. Der Schall nimmt daher ab, wie das Quadrat der Entfernung zunimmt. Fallen Schallstrahlen auf feste, harte oder elastische Körper, so werden sie nach dem Gesetze elastischer Körper (§. 35) zurück geworfen.

Das Echo, die Instrumente zur Verstärkung und Fortpflanzung des Schalls, — das Hör- und Sprachrohr gründen sich hierauf.

Unterschied der Ausdrücke *Geräusch, Getöse, Knall, Klang, Ton.* — Die Lehre von der Akustik ist am meisten durch *Chladni* bereichert worden.

§. 11. *Adhäsion* heifst das Bestreben *ungleichartiger Körper* bei *unmittelbarer* Berührung mit einer gewissen Kraft aneinander zu hängen. Sie wirkt, wie die Cohäsion, nur in unmittelbarer Berührung. Ihre Wirkung erstreckt sich aber nur auf die Oberfläche der Körper. — Die durch Adhäsion vereinigten Körper sind durch das Auge wahrnehmbar, und können durch mechanische Kräfte getrennt werden. — NB. Ausnahmen machen die expansibeln Flüssigkeiten (§. 118).

§. 113. Die *Adhäsion fester Körper* wird wahrgenommen, wenn zwei glattgeschliffene Platten verschiedenartiger Körper (Metalle u. s. w.) mit einander in genaue Berührung gebracht werden, wo sie sehr fest an einander hängen.

Der aus Feldspath, Quarz und Glimmer bestehende Granit gibt ein Beispiel eines durch Adhäsion sehr fest vereinigten Aggregats.

Wird einer der Körper flüssig gemacht, und so auf den festen verbreitet, so können sich beide in allen Punkten auf ihrer Oberfläche berühren, und sie hängen nach dem Erhärten sehr fest an einander. Hierauf gründet sich das Leimen (Englisch Pflasterbereitung), Kleistern, Kitten, Löthen, Spiegelmachen, Anwendung des Mörtels u. s. w.

§. 114. Die *Adhäsion fester und tropfbarflüssiger Körper* zeigt sich sehr vielfaltig. Das Ausbreiten — Verflächung — der Wassertropfen auf festen Körpern, welches die kugelige Form vernichtet, das Nafsbleiben fester Körper, die aus

Flüssigkeiten entfernt werden, ist von gegenseitiger Adhäsion herrührend.

Man mifst die Adhäsion fester und tropfbarflüssiger Körper, indem man gleich grofse Platten, die an einer Wage im Gleichgewicht schweben, auf die Oberfläche einer Flüssigkeit bringt. Es wird ein bestimmtes Gewicht erforderlich seyn, welches auf die andere Wagschale gelegt wird, um den festen Körper von der Flüssigkeit loszureifsen. Dieses Gewicht ist bei jedem verschiedenen Körper verschieden, so wie bei demselben festen Körper, wenn er in verschiedene Flüssigkeiten getaucht wird.

Flüssigkeiten steigen ihrer Schwere entgegen an den Wänden der Gefäfse auf. — Hohler Stand des Wassers in Gläsern u. s. w. — Sind die Wände der festen Körper sehr genähert, z. B. feine Röhren, so findet dieses Aufsteigen bis auf eine beträchtliche Höhe, nämlich so lange Statt, bis das Gewicht der Flüssigkeitssäule mit der Adhäsionskraft im Gleichgewicht steht; Haarröhrchen - Anziehung.

Häufige Nutzanwendung der Haarröhrchen - Anziehung, Schreiben, Malen, — Benutzung des Fliefspapiers zum Filtriren, — die Veraische Maschine, u. s. w.

Die Suspension fein zertheilter fester Körper ist zum Theil von der Adhäsion, zum Theil auch von dem Widerstand leistenden Medium herzuleiten. — Das langsame Absetzen derselben gründet sich hierauf. — Abgiefsen, Schlämmen u. s. w.

Nicht alle flüssige Körper adhäriren an allen festen. Quecksilber adhärirt an den meisten festen Körpern kaum merklich. Es macht nicht nafs und steht daher in Gefäfsen an den Wandungen wegen vorherrschender Cohäsion convex abwärts, und in Haarröhrchen tiefer als die umgebende Oberfläche. Einige Metalle, — Gold, Silber, Zinn, Blei u. s. w. werden aber von Quecksilber benetzt.

Verhindert man die unmittelbare Berührung, so ist die Adhäsion aufgehoben. Wasser näfst nicht mehr, wenn auf seine Oberfläche etwas Lycopodium gestreut wird, u. s. w.

§. 115. Die *Adhäsion tropfbarer Flüssigkeiten zu tropfbaren* zeigt sich, wenn ein Tropfen Wasser auf Quecksilber gebracht wird, er breitet sich aus — verflächt sich — wie auf den meisten festen Körpern, während er der Cohäsion zufolge (§. 36) kugelig bleiben sollte.

Ein Beispiel von Adhäsion des Oels und schleimigen Wassers, gibt die Emulsion.

§. 116. Die Adhäsion *ausdehnsamer Flüssigkeiten an festen Körpern* bemerkt man beim Untertauchen von trocknem Holz u. s. w. unter Wasser, welches mit Luftblasen umgeben erscheint.

§. 117. Für die Adhäsion *ausdehnsamer Flüssigkeiten an tropfbaren* gibt das Ausbreiten eines Oeltropfens auf Wasser, um mit der Luft in gröfstmögliche Berührung zu kommen, ein Beispiel; während die geringe Adhäsion des Oels zum Wasser sich dadurch zu erkennen gibt, dafs mit Oel getränkte Körper vom Wasser nicht genäfst werden.

§. 118. Die Adhäsion *ausdehnsamer Flüssigkeiten unter sich* unterscheidet sich von den übrigen Arten der Adhäsion,

dafs die adhärirenden Körper nicht sichtbar sind, und nicht durch mechanische Kräfte getrennt werden können. Sie zeigt sich bei allen ausdehnsamen Flüssigkeiten. Während ihre Cohäsion sehr gering ist (S. 10). — Zwei Luftarten, Kohlensäure und Wasserstoffgas, werden in Flaschen so übereinander geschichtet, dafs das leichtere Wasserstoffgas oben, und das 22mal schwerere kohlensaure Gas unten ist, und beide nur durch eine enge Röhre in Verbindung stehen, so werden sich nach einiger Zeit beide Luftarten gleichförmig gemengt haben.

Verunreinigung nicht vollkommen hermetisch eingeschlossener Gasarten mit atmosphärischer Luft.

Die angeführten Eigenschaften adhärirender ausdehnsamer Flüssigkeiten machen es schwierig, die Gränze zwischen Adhäsion und chemischer Durchdringung zu bestimmen. Mehrere Chemiker halten darum manche Vereinigung der Gasarten für ein chemisches Gemische, welche von andern nur als ein Gemenge angesehen wird. — Vielleicht könnte man Gemenge nennen, wenn sich die ausdehnsamen Flüssigkeiten in jedem möglichen Verhältnifs vereinigen, ohne dafs dabei eine Raum- oder sonstige Qualitäts-Veränderung eintritt: dagegen es ein Gemische ist, wenn dabei Raum- oder Qualitäts-Veränderung eintritt, oder sich die Körper überhaupt vorzugsweise nur in bestimmten Mengenverhältnissen vereinigen, — Knallgas, Wasserdampf, — Chlor und Wasserstoff, Salzsäure.

# ZWEITE ABTHEILUNG.

## *Chemie.*

§. 119. Durch Vereinigung gewisser Bedingungen, deren Zusammenhang man einen *Versuch* nennt, meistens durch gegenseitige Berührung der Körper, unter Mitwirkung der Wärme, lassen sich aus einer grofsen Anzahl von Körpern andere Materien von ganz verschiedenen Eigenschaften ausscheiden.

§. 120. Eine beschränkte Anzahl von Körpern kann auf diese Weise nicht verändert werden, man nennt die letzteren *einfache Körper — chemische Elemente.* Man kennt 54 einfache Körper, alphabetisch geordnet sind es folgende: Alumium, Antimon, Arsenik, Barium, Blei, Boron, Brom, Cadmium, Calcium, Cerium, Chlor, Chrom, Eisen, Fluor, Glycium, Gold, Iod, Iridium, Kalium, Kobalt, Kohlenstoff, Kupfer, Lithium, Magnium, Langan, Molybdän, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Phosphor, Platin, Quecksilber, Rhodium, Sauerstoff, Scheel, Schwefel, Selen, Silber, Silicium, Stickstoff, Strontium, Tantal, Tellur, Thorium, Titan, Uran, Vanadin, Wasserstoff, Wismuth, Yttrium, Zink, Zinn, Zirkonium.

Unter den Elementen des *Aristoteles* versteht man die Repräsentanten von dem was man Zustand nennt, *Feuer* als Repräsentant des Lichts und der Wärme, *Luft* als Repräsentant der gasförmigen, *Erde* der festen, *Wasser* der flüssigen Körper. Die Alchemisten fügten diesen noch drei andere Elemente hinzu, *Salz, Schwefel* und *Merkurius;* mit Salz bezeich-

nete man die Fähigkeit eines Körpers eine *Säure* zu bilden, *Schwefel* war die Ursache der Brennbarkeit und *Merkurius* bezeichnete die Metallität der Körper.

§. 121. Ein zusammengesetzter Körper entsteht durch die Verbindung von 2—3 und mehr einfachen; die Elemente einer Verbindung nennt man auch die *ungleichartigen Theile* einer Verbindung. Eine Verbindung von einem einfachen Körper mit einem andern einfachen, nennt man eine *binäre* Verbindung, eine *ternäre* enthält 3, eine *quaternäre* 4 Elemente.

§. 122. Man unterscheidet Verbindungen *der ersten, zweiten, dritten Ordnung*. Alle binären Verbindungen gehören der ersten Ordnung an, Beispiele: *Schwefelsäure, Kali, Thonerde;* wenn sich eine *binäre* mit einer andern *binären* vereinigt, so entsteht eine *binäre* Verbindung der *zweiten Ordnung*, Beispiele: *schwefelsaures Kali*. Diese Klasse von Zusammensetzungen enthalten entweder 3 oder 4 Elemente. Durch die Vereinigung einer Verbindung der *zweiten Ordnung* mit einer andern der nämlichen Klasse, entsteht eine Verbindung der *dritten Ordnung* (Alaun) u. s. w. Die Elemente der Verbindungen der *zweiten, dritten* Ordnung nennt man auch die *entfernteren Bestandtheile der Verbindung*.

§. 123. Durch die einfache Vergleichung der äußeren Eigenschaften der Elemente lassen sie sich in zwei große Gruppen scheiden; die eine Klasse besitzt Metallglanz, die andere nicht, man nennt die letzteren *Metalloide*, die ersteren *Metalle*.

| Metalloide. | Metalle | |
|---|---|---|
| Boron. | Aluminium. | Nickel |
| Brom. | Antimon. | Osmium |
| Chlor. | Arsenik. | Palladium. |
| Fluor. | Barium. | Platin. |
| Iod. | Blei. | Quecksilber. |
| Kohlenstoff. | Cadmium. | Rhodium |
| Phosphor. | Calcium. | Scheel. |
| Sauerstoff. | Cerium. | Silber. |
| Schwefel. | Chrom. | Strontium. |
| Selen. | Eisen. | Tantal. |
| Silicium. | Glycium. | Tellur. |
| Stickstoff. | Gold. | Thorium. |
| Wasserstoff. | Iridium. | Titan. |
| | Kalium. | Uran. |
| | Kobalt. | Vanadin. |
| | Kupfer. | Wismuth. |
| | Lithium. | Yttrium. |
| | Magnium. | Zink. |
| | Mangan. | Zinn. |
| | Molybdän. | Zirkonium. |
| | Natrium. | |

Anmerk. Der Metallglanz als Unterscheidungscharakter zwischen Metalloiden und Metallen ist weder scharf noch bestimmt. Arsenik und

Tellur gehören nach ihren *chemischen Eigenschaften* §. 60. zu den Metalloiden, nach ihrer äufseren Beschaffenheit zu den Metallen. Eine Klassification der einfachen Körper nach ihren chemischen Eigenschaften zeigt einen unmerklichen Uebergang der einen Gruppe zur andern.

§. 124. Die Metalloide verbinden sich mit Metalloiden, sie verbinden sich mit Metallen, die Metalle verbinden sich untereinander. Man hat besondere Namen gewählt, um gewisse Gruppen dieser Verbindungen zu bezeichnen. Die Bekanntschaft mit einigen dieser Namen ist zur Feststellung der wichtigsten Begriffe unumgänglich nöthig.

§. 125. Eine Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff nennt man ein *Oxyd*, mit Schwefel, ein *Sulfid*, mit Chlor, ein *Chlorid* etc. (Beispiele.)

§. 126. Die Oxyde des Chlors, Broms, Iods, Schwefels, mehrere Oxyde des Phosphors, Selens besitzen gemeinschaftliche Eigenschaften, sie sind im Wasser auflöslich, ihre Auflösungen besitzen einen sauern Geschmack und die Fähigkeit, manche blaue Pflanzenfarben zu röthen; man nennt diese Klasse von Verbindungen *Säuren*.

§. 127. Das Chlorid, Bromid und Sulfid des Wasserstoffs besitzen die nämlichen Eigenthümlichkeiten, man nennt sie ebenfalls *Säuren*, allein zum Unterschied von den Säuren, welche Sauerstoff enthalten, hat man sie *Wasserstoffsäuren* genannt.

§. 128. Manche Metalle bilden mit Sauerstoff ebenfalls Säuren, allein die Mehrzahl der Metalloxyde sind in ihrem Verhalten ganz verschieden von den Säuren, sie bilden damit Verbindungen, welche grofsentheils im Wasser unlöslich sind, die löslichen unter ihnen haben einen laugenhaften Geschmack und die Fähigkeit, die durch die Säuren *roth* gewordenen Pflanzenfarben wieder herzustellen, diese färben manche *gelbe* Pflanzenfarben *roth* oder *braun*. Man nennt diese Gruppen *Basen*, die löslichen nennt man *Alkalien*.

§. 129. Die *Basen* verbinden sich mit den *Säuren*, die hieraus entspringenden neuen Verbindungen nennt man *Salze*.

§. 130. In den Salzen sind die Eigenschaften der Säuren und die der Basen verschwunden, in der Art, dafs beide in einem gewissen Verhältnifs zusammengebracht, ihre verändernde Wirkung der Pflanzenfarben verloren haben; diesen Zustand nennt man *neutral*. (Ueber den Begriff von Neutralität siehe die Lehre von den bestimmten Mischungsverhältnissen.)

§. 131. Manche Salze färben blaue Pflanzenfarben roth, andere geröthete Pflanzenfarben blau, in dem ersteren Fall besitzt das Salz eine *saure*, in dem anderen eine *alkalische Reaction*.

§. 132. Im Allgemeinen nennt man denjenigen Körper eine Säure, wenn er die Fähigkeit besitzt, die alkalischen Eigenschaf-

ten, wenn auch nur eines einzigen Alkali's, zu vernichten, gleichgültig ob er Pflanzenfarben röthet oder nicht (Kieselsäure, Glas), und umgekehrt denjenigen eine Base, wenn er die sauren Eigenschaften einer einzigen Säure aufhebt, indem er sich damit verbindet.

§. 133. Man bezeichnet mit *Radikal* einen einfachen Körper, welcher fähig ist, mit einem andern eine *Säure* oder eine *Base* zu bilden; unter *zusammengesetztem Radikal* versteht man die Verbindung von zwei oder drei einfachen Körpern, welche sich in Beziehung auf die Fähigkeit eine Basis oder eine Säure zu bilden, ähnlich verhält wie ein einfacher Körper.

## *Nähere Betrachtung der Cohäsionskraft.*

### *Krystallisation.*

§. 134. Wenn ein flüssiger oder luftförmiger Körper in den Zustand eines festen übergeht, so können die Theile des flüssigen oder luftförmigen Körpers der Cohäsionskraft ungehindert folgen, denn sie sind leicht beweglich.

§. 135. Man beobachtet in diesem Fall, dafs die kleinsten Theilchen der Körper sich nur nach gewissen bestimmten Richtungen anziehen, es entstehen regelmäfsige, von gleichen glatten Flächen eingeschlossene Körper, *Krystalle.* Den Uebergang eines flüssigen oder luftförmigen Körpers in den Zustand eines festen nennt man *Krystallisation.* (Warum man die regelmäfsigen Formen der meisten Körper nicht sieht, Schwefel etc.)

§. 136. Alle Körper, welche, ohne eine Veränderung in ihren chemischen Eigenschaften zu erfahren, flüssig oder luftförmig gemacht werden können, lassen sich krystallisiren.

§. 137. Die regelmäfsigen Formen, welche die Körper durch Krystallisation annehmen, lassen sich alle auf eine sehr geringe Anzahl geometrischer Figuren zurückführen. Die Erörterung des Zusammenhangs aller Krystallformen ist Gegenstand der *Krystallographie.* Wenn man einen grofsen Krystall in Pulver zerreibt, so besitzt das kleinste Stäubchen die Form des Krystalls. Die meisten Krystalle lassen sich nach gewissen Richtungen spalten, in Blätter, welche gewöhnlich den gröfseren Flächen parallel sind (Durchgangsflächen).

§. 138. Je langsamer und ruhiger der Uebergang eines flüssigen Körpers in den Zustand eines festen vorsichgeht, desto gröfser und regelmäfsiger sind die Krystalle; geschieht die Krystallbildung schnell, so sind die einzelnen Krystalle klein, oft mit blofsen Augen nicht erkennbar.

§. 139. Ein fester Körper kann flüssig gemacht werden durch Wärme §. 80. und durch die chemische Verwandtschaft eines andern §. 53. *Wärme* und *chemische Verwandtschaft,* meistens flüssiger Körper, sind die Mittel, um die Körper zu krystallisi-

ren. Bei ihrer Anwendung ist eine unerläfsliche Bedingung, dafs die *chemischen Eigenschaften* der miteinander in Berührung gebrachten Materien sich nicht ändern.

§. 140. Wenn ein flüssiger Körper mit einem festen in Berührung gebracht wird, so nimmt, wenn beide Verwandtschaft zu einander haben, der flüssige von dem festen eine Quantität auf, welche ihrer beiderseitigen Verwandtschaft entspricht. Ueber diese Gränze hinaus geht, wenn sich die Umstände nicht ändern, keine weitere Verbindung vor sich; man sagt in diesem Fall: *die Auflösung ist* (§. 53) *gesättigt*.

§. 141. Wenn Wärme und chemische Verwandtschaft eines Körpers gleichzeitig auf einen festen Körper wirken, so streben beide die Cohäsionskraft des letztern aufzuheben, und es geschieht hierbei meistens, dafs die Auflösungsfähigkeit des Flüssigen wächst mit seiner Temperatur. (Viele feste Körper lösen sich in heifsen Flüssigkeiten in gröfserer Menge auf, als in kalten.)

§. 142. Der Ausdruck *gesättigt* bezieht sich also auf eine bestimmte Temperatur des flüssigen Körpers; man sagt, eine bei gewöhnlicher Temperatur, bei 40°, bei Siedhitze, gesättigte Auflösung.

§. 143. Nicht alle Körper lösen sich in Flüssigkeiten ohne Veränderung auf, und bei manchen löslichen tritt der Fall ein, dafs sie bei gewöhnlicher und bei hoher Temperatur in gleicher Menge von der Flüssigkeit aufgenommen werden (Beispiele), in selteneren Fällen ist die Löslichkeit bei hoher Temperatur kleiner als in niederer (Beispiele).

§. 144. Eine gesättigte heifse Auflösung eines Körpers, dessen Löslichkeit in der Wärme zunimmt, läfst beim Erkalten den Ueberschufs fallen, den die kaltgewordene Flüssigkeit nicht zurückbehalten kann. *Krystallisation durch Abkühlung.* Je gröfser der Unterschied der Löslichkeit eines Körpers bei ungleicher Temperatur ist, desto leichter geht die Krystallisation durch Abkühlung vor sich.

§. 145. Körper, die sich in Flüssigkeiten von ungleicher Temperatur in gleicher Menge auflösen, werden in Krystallen erhalten, wenn man das Auflösungsmittel entfernt. *Krystallisation durch Verdunstung, langsame Krystallisation*

(Je nach der Flüssigkeit, welche man wählt, kann man den Körper durch Abkühlung oder durch Verdunstung krystallisiren, (Kochsalz in Wasser durch Verdunstung, in Salzsäure durch Abkühlung etc.).

§. 146. Aufser der Anwendung von Flüssigkeiten (Alcohol, Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Quecksilber etc.) lassen sich manche Körper durch Schmelzung und Abkühlung krystallisiren. Will man regelmäfsige Formen von diesen haben, so läfst man den geschmolzenen Körper nur theilweise fest

werden und giefst bei einem beliebigen Zeitpunkte den noch flüssigen Theil ab. (Beispiele.)

§. 147. Es gibt Körper, die sich sowohl durch Schmelzung als durch Auflösung in Flüssigkeiten krystallisiren lassen, zuweilen erhält man sie auf beiden Wegen von gleicher Krystallgestalt (Kochsalz), in andern Fällen nehmen sie verschiedene Formen an, die sich geometrisch nicht aufeinander zurückführen lassen (Schwefel).

§. 148. Körper, die in zweierlei, miteinander nicht vereinbaren, Formen krystallisiren, nennt man *heteromorphe* Körper.

§. 149. Manche auf eine ähnliche Art zusammengesetzte Körper besitzen gleiche Krystallform. Sehr häufig ist in diesem Fall die gleiche Form abhängig von der Art der Zusammensetzung und der Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften der Bestandtheile.

§. 150. Zwei oder mehr Körper, die mit einem dritten in derselben Ordnung §. 122. vereinigt eine Verbindung von gleicher Krystallform bilden, nennt man *isomorphe* Körper. Ueber den Begriff von Isomorphie siehe chemische Proportionen.

§. 151. Die äufsere Beschaffenheit, Gestalt, Durchsichtigkeit, Härte der Körper hängen von einer bestimmten, durch die Cohäsionskraft bedingten, Lagerung ihrer kleinsten Theilchen ab.

Es folgt hieraus, dafs wenn die Theilchen eines krystallisirenden Körpers gehindert werden, diejenigen Lagen anzunehmen, in welchen sie regelmäfsige Krystalle bilden, wenn also die Richtungen verändert werden, in denen sie sich am stärksten anziehen, so wird die äufsere Beschaffenheit, unbeschadet ihrer chemischen Eigenschaften, eine andere seyn.

§. 152. Feste Körper dieser Art nennt man *amorphe* Körper. (Schwefel bis 160° erhitzt und schnell in kaltes Wasser gegossen, krystallisirt nicht, er bleibt durchscheinend, weich und läfst sich in lange Fäden ziehen [amorpher Schwefel]. Gerstenzucker ist amorpher Zucker, krystallisirtes Glas ist undurchsichtig, milchweifs, hart wie Feuerstein, das gewöhnliche ist amorphes Glas; Schwefelantimon gibt ein schwarzes Pulver, glühend in Wasser geworfen gibt es ein rothbraunes Pulver, Zinnober glühend in Wasser geworfen, wird schwarz etc. Durchsichtige und undurchsichtige arsenige Säure. Lichtentwicklung bei dem Uebergang der ersteren in die andere, wenn man sie aus Salzsäure krystallisirt. Bei manchen amorphen Substanzen, Gerstenzucker, amorphem Schwefel, bemerkt man nach einiger Zeit eine Aenderung ihrer Beschaffenheit, der sehr durchsichtige reine Schwefel wird undurchsichtig und hart, der Gerstenzucker wird undurchsichtig matt, sein Bruch, welcher muschlig war, zeigt alsdann Durchgangsflächen, zeigt mithin regelmäfsige Form. Diese Beobachtung beweist die merkwürdige Thatsache, dafs die kleinsten Theilchen fester Körper bis zu einem gewissen Grade beweglich sind, übereinstimmend mit der Ansicht, dafs sie sich nicht unmittelbar berühren.)

§. 153. Wenn man manche krystallisirte Körper erhitzt, so bemerkt man eine eigenthümliche Erscheinung, die Krystalle

zerspringen nämlich mit einer gewissen Kraft nach allen Richtungen und verwandeln sich in ein mehr oder weniger feines Pulver, sie *verknistern*.

Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dafs diese Krystalle sich nach verschiedenen Richtungen *ungleich* ausdehnen, nach der einen Richtung mehr als nach der andern; indem also die kleinsten Theile der einen Richtung der Verlängerung in der andern nicht folgen, mufs eine Trennung beider das Resultat der Einwirkung der Wärme seyn. Man bemerkt zuweilen, dafs bei heteromorphen Körpern die kleinsten Theilchen des verknisterten Körpers eine andere Form annehmen. (Arragonit nimmt nach der Verknisterung die gewöhnliche Form des Kalkspaths an.)

§. 154. Wenn eine Flüssigkeit mit einem Körper (mit einem Salze z. B.) in der Hitze gesättigt ist, so verliert sie damit ihr Vermögen nicht, andere Körper, zu denen sie Verwandtschaft besitzt, aufzulösen.

§. 155. Wenn in eine krystallisirende Flüssigkeit ein Krystall des nämlichen Körpers gelegt wird, der sich daraus abscheidet, so fängt von diesem aus die Ablagerung an, seine Flächen vergröfsern sich. (Wachsen der Krystalle. Diese Erscheinung beweist, dafs eine Anziehung des gebildeten Krystalls zu den Theilen des sich bildenden statt findet. Legt man in eine gesättigte Auflösung von zwei Salzen A und B einen Krystall des Körpers A, so krystallisirt zuerst der Ueberschufs des aufgelösten Körpers A, dies gilt für den Körper B, wenn man in die Auflösung einen Krystall B hineinlegt.)

§. 156. Wenn eine mit zwei oder mehreren Körpern (Salzen) gesättigte Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle abgesetzt hat, so enthält jeder einzelne Krystall entweder unbestimmte Mengen von einem jeden der aufgelösten Körper, oder die Krystalle lagern sich neben einander ab, ohne dafs der eine Krystall bemerkbare Mengen des andern enthält.

(Kupfer-, Eisen- und Zink-Vitriol zusammen in kochendem Wasser aufgelöst, geben Krystalle, welche Zink, Eisen und Kupfer enthalten, gemischte Krystalle; Salpeter und kohlensaures Natron krystallisiren aus der gesättigten Auflösung ungemischt nebeneinander.)

§. 157. Als Regel hat man zu beachten, dafs *isomorphe* Substanzen aus einer und derselben Flüssigkeit krystallisirend, gemischte Krystalle geben, nur in dem Fall, dafs der Unterschied in ihrer Löslichkeit sehr grofs ist, erhält man von dem einen oder andern ungemischte Krystalle.

(Anwendung der Krystallisation zur Scheidung und Reinigung eines Körpers von einem andern. S. chemische Operationen.)

§. 158. Das Beharrungsvermögen §. 87. der Theilchen eines Körpers an dem Ort, wo er sich befindet, hindert die Wirkung der Cohäsionskraft; aus diesem Grunde ist oft zur Einleitung der Krystallbildung Bewegung der Flüssigkeitstheil-

chen eine Bedingung. (Anomalien bei der Krystallisation von Salzen, Gefrieren von Wasser etc.)

§. 159. Flüssigkeiten, aus denen sich Krystalle abgesetzt haben, nennt man *Mutterlaugen.* (Salpeter-, Kochsalz-Mutterlauge.)

§. 160. Manche Krystalle verbinden sich bei ihrer Abscheidung aus einer Flüssigkeit mit einer gewissen Portion derselben, welche in diesem Fall ebenfalls in den festen Zustand übergeht. Aus Wasser krystallisirt nehmen sie Wasser auf, *Krystallisationswasser* (Alkoholate, Holzgeist etc.) und ihre Form ist in diesem Fall sehr oft abhängig von der Quantität des gebundenen Krystallwassers.

§. 161. Manche Krystallwasser enthaltende Körper verlieren dieses Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunstung entweder ganz oder theilweise, sie verlieren ihre regelmäfsige Gestalt, werden undurchsichtig oder zerfallen in ein feines Pulver. *Verwitterung.*

§. 162. Mehrere krystallisirte, Krystallwasser enthaltende Körper, bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt, nehmen plötzlich eine neue Krystallform an, in diesem Fall steht die Verwandlung der Form stets in einer bestimmten Beziehung zu dem Verlust von einem Theil ihres Krystallwassers. (Schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Bittererde bei 40° in Oel erwärmt, schwefelsaures Nickeloxyd dem Sonnenlicht ausgesetzt, essigsaures Kupferoxyd mit 33,05 p. C. Krystallwasser.)

§. 163. Eine ähnliche Aenderung der Form, bedingt durch dieselbe Ursache, bemerkt man bei manchen Salzen, wenn sie in hohen Temperaturen und durch Abkühlung krystallisirt werden (Borax). Die Krystalle des nämlichen Körpers, welche sich in der heifsen Flüssigkeit gebildet haben, enthalten weniger Krystallwasser, als die bei langsamem Erkalten abgesetzten.

§. 164. Viele wasserhaltige Salze schmelzen durch die Einwirkung der Wärme, indem sie sich in ihrem Krystallwasser auflösen, es ist in diesem Fall das feste Wasser, welches geschmolzen, d. h. zu flüssigem Wasser wird, und in diesem flüssigen Wasser löst sich ein Theil des Salzes auf, während ein anderer Theil wasserfrei abgeschieden wird; *wässeriger Flufs.*

§. 165. Die meisten wasserhaltigen Salze verlieren durch die Hitze ihr Krystallwasser, ohne flüssig zu werden, und büfsen damit ihre Durchsichtigkeit und ihren Zusammenhang ein, werden sie alsdann mit wenig Wasser wieder zusammengebracht, so bildet sich aufs neue die wasserhaltige Verbindung, der Körper wird fest, zusammenhängend, indem eine neue Krystallisation vor sich geht. (Erhärten des Gypses.)

§. 166. Wenn aus einer Flüssigkeit ein aufgelöster Körper sich plötzlich in fester Gestalt in allen Punkten zugleich abschei-

det, so hindern die Theile der umgebenden Flüssigkeit die Vereinigung des abgeschiedenen Körpers zu grofsen Krystallen, er erscheint alsdann stets in Gestalt eines feinen Pulvers; mann nennt diese Art von Krystallisation eine *Präcipitation, Niederschlagung,* den abgeschiedenen Körper einen Niederschlag. (Schwefelmilch etc.)

§. 167. Wenn in einer Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit die letztere fest wird, krystallisirt, so hört ihre Verwandtschaft zu den aufgelösten Materien auf, sie scheiden sich von der Flüssigkeit ab. (Gefrorner Wein, Essig etc.)

§. 168. Eine Flüssigkeit, welche fremde Materien enthält, kann nur dann krystallisiren, wenn die Cohäsionskraft ihrer Theilchen gröfser ist, als die Verwandtschaft zu den Körpern, mit denen sie in Berührung ist.

§. 169. Wenn ein fester Körper sich aus einer Flüssigkeit theilweise abscheidet, in der Art, dafs ein Theil des ersteren gelöst bleibt, so ist die Verwandtschaft des flüssigen Körpers nicht grofs genug, um die Cohäsionskraft von der ganzen Quantität des vorhandenen festen Körpers zu bewältigen. Durch neu hinzugebrachte Flüssigkeit kann in diesem Fall der Körper aufgelöst erhalten werden. (Gyps.)

§. 170. Wenn ein fester Körper sich aus einer Flüssigkeit abscheidet und zwar so, dafs nichts mehr davon gelöst bleibt, so haben beide keine Verwandtschaft zu einander, oder die Cohäsionskraft der Theile des festwerdenden Körpers ist gröfser als ihre Verwandtschaft zu dem flüssigen.

§. 171. Wenn die Auflösung eines Körpers A zusammengebracht wird mit der Auflösung eines Körpers B, so ist es häufig der Fall, dafs eine neue feste Verbindung abgeschieden wird, welche A und B enthält, der eine Körper ist in diesem Fall unzweifelhaft entstanden durch die chemische Verwandtschaft des Körpers A und B, aber ihre *Scheidung* von der Flüssigkeit beruht auf der vorwaltenden Cohäsionskraft der Theilchen des neugebildeten Körpers, d. h. auf ihrer Unlöslichkeit in dem Lösungsmittel.

§. 172. Daraus folgt: Aendert man die Natur des Lösungsmittels eines Körpers, so kann er ohne Abkühlung und ohne Verdampfung in fester Gestalt, d. h. krystallisirt erhalten werden, wenn seine Verwandtschaft zu der neuentstehenden Flüssigkeit geringer ist, als seine Cohäsionskraft. (Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und Weingeist, eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und Kalilauge etc., salpetersaurer Baryt wird aus seiner Auflösung in Wasser durch Salpetersäure niedergeschlagen, phosphorsaurer Kalk löst sich nicht in Wasser, nicht in Essigsäure, er löst sich aber leicht in Salpetersäure; giefst man in eine Auflösung von phosphorsaurem Kalk in Salpetersäure, eine Auflösung von essigsaurem Natron, so scheidet sich der phosphorsaure Kalk ab, indem die Salpetersäure an das Natron tritt und die Verwandtschaft der Essigsäure nicht grofs genug ist, um seine Cohäsionskraft zu überwinden.

Destillation und Sublimation.

## *Nähere Betrachtungen der Wirkungen chemischer Verwandtschaft.*

### *Verbindung.*

§. 173. Die Grade der Verwandtschaft der Körper sind ungleich. (Bleioxyd, Silberoxyd.) (Kohlensaure Magnesia, Kalk, Baryt.)

§. 174. Die Fähigkeit eines Körpers sich mit einem andern zu verbinden, d. h. ihre Verwandtschaftsäufserung ist abhängig *a*) von ihrem Cohäsionszustande und *b*) von der Temperatur, in welcher beide zusammengebracht werden.

§. 175. a. *Einflufs des Zustandes auf die Verbindung der Körper.* Zwei Körper können sich nur dann mit einander verbinden, wenn die Cohäsionskraft der Theilchen des einen oder beider Körper kleiner ist als ihre chemische Verwandtschaft.

§. 176. Wenn sich zwei Körper verbinden sollen, so müssen ihre Theilchen leicht beweglich seyn, d. h. ihren Platz wechseln können, indem sie sonst nicht mit einander in Berührung kommen, §. 48. Die erste und allgemeinste Bedingung zur Hervorbringung einer Verbindung ist demnach, dafs man die Cohäsion des einen oder andern, oder beider sich verbindender Körper aufheben mufs. Dies geschieht entweder indem man den einen oder andern, oder beide Körper *schmilzt,* oder indem man einen oder den andern, oder beide in einer Flüssigkeit auflöst.

§. 177. Zwei feste Körper von mächtiger Verwandtschaft verbinden sich an den Punkten, wo sie sich berühren; ist das Produkt der Verbindung fest, so hindern die Theile der dazwischenliegenden Verbindung die Vereinigung der übrigen, unvollkommene Verbindung (Kleesäure und Kalk.)

§. 178. Wird der eine Körper im Moment der Verbindung mit einem andern flüssig (Kupfer mit Schwefel sehr fein zertheilt zusammengerieben verbinden sich unter Feuerentwicklung), oder ist das Produkt der Verbindung flüssig, so entsteht eine vollkommene Verbindung. (Salz und Schnee.)

§. 179. Luftförmige Körper, deren Elasticität im gewöhnlichen Zustande gröfser ist, als ihre Verwandtschaft zu festen oder flüssigen Körpern, gehen mit diesen nur dann eine Verbindung ein, wenn der luftförmige Körper mit den andern in dem Augenblick in Berührung gesetzt wird, wo er sich von einem andern flüssigen oder festen Körper trennt, also vor dem Moment, wo er Gaszustand (seine Elasticität) angenommen hat; *Status nascens, Entbindungsmoment.* (Schwefelmetalle und Säuren etc.)

§. 180. b. *Einflufs der Wärme auf die Verbindung der Körper.* Durch die Aenderung des Zustandes der Körper, hervorgebracht durch Wärme, ergibt sich an und für sich schon

der grofse Einflufs, den sie auf das Spiel der Verwandtschaften äufsern mufs, indem sie den Zustand der Körper aufhebt, ihre Cohäsion vermindert, ihre Wirkung, die Verwandtschaft steigernd, erhöhend. Auf die Verbindung zweier Körper wirkt aber die Wärme nicht allein den Zustand, sondern auch die Verwandtschaft beider aufhebend.

§. 181. Wenn die Entfernung der Bestandtheile einer Verbindung oder die Elasticität des einen Bestandtheils, hervorgebracht durch die Wärme, gröfser wird als die Sphäre, in welcher chemische Verwandtschaft erfolgt, so trennen sich die Bestandtheile von einander.

§. 182. Daraus folgt, dafs zwei Körper, gleichgültig welches ihre Verwandtschaft zu einander sey, sich nicht miteinander bei einer Temperatur verbinden können, wo ihre Elasticität oder die gegenseitige Entfernung ihrer Theilchen gröfser ist als die Sphäre ihrer Anziehung. (Quecksilber und Sauerstoff.)

§. 183. *Steigerung der Verwandtschaftsgrade.* Sehr häufig kann die Verwandtschaft eines Körpers zu einem andern erhöht werden durch Berührung mit einem dritten, der sich mit keinem von beiden verbindet, und keine Verwandtschaft zu der neuen Verbindung hat. (Einflufs der Elektricität auf chemische Verwandtschaft.) (Platin, Wasserstoff und Sauerstoff.)

§. 184. Unter allen Umständen wird die Verwandtschaft zweier Körper erhöht durch die Berührung mit einem dritten, der zu der neuentstehenden Verbindung Verwandtschaft besitzt. *Prädisponirende Verwandtschaft.* (Zinn, Kupfer mit einer Säure benetzt zum Sauerstoff der Luft.)

§. 185. *Innigkeit der chemischen Verbindung.* Aus dem Einflufs der Wärme und Cohäsionskraft auf die Verwandtschaftsäusserung der Körper ergibt sich, dafs es kein allgemeines Maafs für die Gröfse der Verwandtschaft und für die Innigkeit einer chemischen Verbindung gibt.

§. 186. Nur in wenigen Fällen kann annähernd die Innigkeit der Verbindung eines Körpers A mit andern Körpern B, C, D, E etc. durch die ungleichen Temperaturen bestimmt werden, welche nöthig sind, um die Verbindungen AB, AC, AD, aufzuheben. (Kohlensaure Magnesia, Kalk, Baryt.)

§. 187. Die Stärke, mit welcher ein Körper A von einem andern B, oder umgekehrt in der Verbindung AB angezogen wird, hängt nicht allein von der Gröfse ihrer Verwandtschaft, sondern auch von der *Masse* des einen oder des andern Körpers ab.

§. 188. In einer Verbindung ABB ist A stärker angezogen als in AB. (Neutrales wein-, klee-saures Kali und Schwefelsäure, saures wein-, klee-saures Kali und Schwefelsäure.)

§. 189. Daraus folgt: In der Verbindung ABB ist B schwächer gebunden als in AB.

§. 190. Wenn ein Körper A in Berührung gebracht wird mit zwei Körpern B und C, die beide Verwandtschaft zu ihm haben, so theilt sich A in B und C.

A

B C

Die Menge von A, welche von B oder C aufgenommen wird, hängt ab von dem Grade ihrer Verwandtschaft zu A, von der Masse von B oder C, welche in Wirkung ist.

Die Verwandtschaft von B zu A sey 5, die von C zu A sey 3, so wird alles übrige gleichgesetzt, A (= 8 a) sich in C und B theilen, nach diesem Verhältnifs




§. 191. Wenn die Masse von C vermehrt wird, so wächst nach §. 187 seine Verwandtschaft zu A, der Erfahrung gemäfs steht diese Zunahme nicht im Verhältnifs zur Masse, sondern sie ist kleiner. Durch die doppelte Masse von C wird in dem nämlichen Beispiel dem Körper B nicht 3 a entzogen, sondern weniger. Gesetzt seine Verwandtschaft würde um 1/3 gesteigert, so würde sich B und CC zu gleichen Theilen in A = 8 a theilen.




### *Zersetzung.*

§. 192. Wenn zu einer Verbindung AB ein dritter Körper C gebracht wird, so ändern sich entweder die chemischen Eigenschaften der Verbindung, oder sie ändern sich nicht. Im ersteren Fall nennt man den Vorgang eine *Zersetzung, Zerlegung* der Verbindung AB. Man unterscheidet *a*) *totale* und *b*) *partielle Zersetzung.*

§. 193. Die Zersetzung der Verbindung AB durch den Körper C nennt man eine *totale,* wenn durch die Verwandtschaft des Körpers C zu einem der Bestandtheile der Verbindung AB zu b und B eine neue Verbindung BC gebildet wird in der Art, dafs alles B sich mit C verbindet und der Bestandtheil A vollkommen abgeschieden wird.

AB

A B

aaaaaa bbbbbb

cccccc } BC

C

§. 194. Die totale Zersetzung einer Verbindung als Folge der reinen Verwandtschaftsäufserung eines dritten Körpers findet nur höchst selten statt. (Reduction von Metalloxyden aus Auflösungen durch andere Metalle, Reduction von Schwefelmetallen durch andere Metalle etc.)

§. 195. Wenn die Zersetzung einer Verbindung in einer Flüssigkeit vor sich geht, so nennt man den Vorgang eine Zersetzung auf *nassem Wege. Zersetzung auf trocknem Wege* geht vor sich, wenn die aufeinander wirkenden Materien einer hohen Temperatur ausgesetzt werden müssen.

§. 196. Gewöhnlich ist die totale Zersetzung abhängig von *der Masse* und *dem Zustand* der aufeinander einwirkenden Körper, von *der Temperatur*, und von *der Natur der Flüssigkeit*, in welcher die Zersetzung vor sich geht. In den meisten Fällen ist die Zersetzung *partiell*, und wird nur unter besonderen Bedingungen zu einer totalen.

§. 197. *Gesetze der partiellen Zerlegung einer Verbindung.* Wenn eine Verbindung A B zusammengebracht wird mit einem Körper C, der zu B Verwandtschaft besitzt, so theilen sich die Körper A und C in den Körper B, es entstehen zwei neue Verbindungen A B und B C. Diese Theilung findet durchaus auf die nämliche Art statt wie §. 191. und §. 193.

§. 198. Setzt man A=8 a, B=8 b, C=8 c, setzt man ferner Verwandtschaft und Masse (Cohäsion und Temperatur) gleich, so enthalten jede einzelne der entstehenden neuen Verbindungen die Hälfte von B.

```
                  B
             bbbbbbbb
AB { aaaa        |        cccc } BC
             aaaacccc
             A        C
```

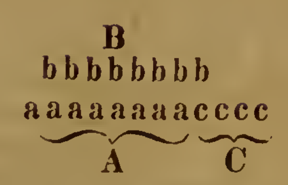
Die eine Hälfte von A (aaaa) hat sich mit der Hälfte von B (bbbb) verbunden, die andere Hälfte von A (aaaa) ist abgeschieden und frei in der Mischung vorhanden; dasselbe findet mit C statt, die Hälfte davon ist ebenfalls frei.

§. 199. Dieses freie A (aaaa) und freie C (cccc) sind nicht unthätig in der Mischung, das freie A (aaaa) strebt sich mit b der Verbindung bc zu vereinigen, umgekehrt sucht das freie C sich in das b der Verbindung ab zu theilen, ihre Massen halten sich gegenseitig im Gleichgewicht, d. h. es erfolgt keine weitere Zersetzung.

§. 200. Wenn man in der Mischung (§. 198.) das freie cccc hinwegnimmt, so wird das Gleichgewicht gestört; das freie aaaa theilt sich mit dem vorhandenen cccc in b der

Verbindung $\begin{cases} b\,b\,b\,b \\ c\,c\,c\,c \end{cases}$ nach dem §. 190., es befinden sich nur in der Mischung frei, aa und cc.





§. 201. Wird das freie cc aufs neue hinweggenommen, so findet eine neue Theilung statt bis zur *totalen* Abscheidung des Körpers C. Diese Abscheidung gilt umgekehrt für den Körper A, wenn ein Theil davon aufser Wirkung tritt.

§. 202. Der Verbindung AB wird beim Hinzutritt von C eine gewisse Menge B entzogen und eine neue Verbindung BC gebildet. Wird die *Masse* von C vermehrt zu CC, so wird der Verbindung AB eine gröfsere Menge C entzogen. (§. 191.)

§. 203. In dem nämlichen Verhältnifs als die Verbindung AB, von dem Körper B abgegeben hat, nimmt die Masse von A im Verhältnifs zu der Masse des B, die mit ihm verbunden bleibt, fortwährend zu, die Verwandtschaft von A zu B wächst in dem nämlichen Verhältnifs als die Menge von B kleiner wird §. 187 und 188. Daraus folgt: Eine Verbindung AB kann *durch Vermehrung der Masse* eines dritten Körpers C nie total zerlegt, der Körper A von B nie vollkommen geschieden werden, im Fall die Verwandtschaften gleich oder wenig von einander verschieden sind. (Man kennt nur ein Beispiel, Borax und Schwefelsäure).

§. 204. Die Gesetze der Zerlegung einer Verbindung finden in der Weise wie sie entwickelt worden sind nur dann statt, wenn der Zustand der aufeinander einwirkenden Körper und der der neuentstehenden Verbindungen der nämliche ist. *Sie erleiden wesentliche Modifikationen, wenn der gewöhnliche Zustand des einen Bestandtheils der Verbindung verschieden ist von dem Zustande des einwirkenden Körpers oder von dem Zustande der neuen Verbindung.*

§. 205. Auf die Verbindung AB wirke der Körper C, der Zustand des Körpers A sey bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, so erfolgt eine totale Zersetzung der Verbindung AB und eine vollständige Abscheidung des Körpers A. §. 193. (Kohlensaurer Kalk und Säure.)

§. 206. Die Elasticität des Körpers A wirkt in diesem Fall wie eine gesteigerte Verwandtschaft des Körpers C. Es erfolgt aber eine partielle Zersetzung, wenn der Körper A gehindert wird, seinen Gaszustand anzunehmen.

§. 207. In §. 205. sey der Körper A bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig, er nehme aber diesen Zustand an bei 120°, so wird bei gewöhnlicher Temperatur eine partielle, bei 120° eine totale Zersetzung erfolgen. (Essigsaures Kali und Schwefelsäure. Salpetersaures Kali und Schwefelsäure.)

§. 208. Die Zersetzung des Körpers AB, die Abscheidung des Körpers A wird in beiden Fällen um so vollkommner seyn, je gröfser die Masse des einwirkenden Körpers C ist. Daraus folgt: *Kann Zustand und Masse des einen oder des andern der aufeinander einwirkenden Körper bei irgend einer Temperatur geändert werden, so ändert sich damit der Erfolg der Zersetzung, sie findet entweder nicht statt oder sie wird umgekehrt.*

(Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, gibt Eisen und Wasser; Eisen in einem Strom Wasserdampf geglüht, gibt Eisenoxyd und Wasserstoff; Kohlenoxyd und Eisenoxyd gibt Metall und Kohlensäure; Eisen und Kohlensäure gibt Kohlenoxyd und Eisenoxyd; Schwefelantimon und Wasserstoff gibt Metall und Schwefelwasserstoff; Schwefelwasserstoff und Antimon gibt Schwefelantimon und Wasserstoff; Kalium und Eisenoxyd, Eisen und Kaliumoxyd.)

§. 209. *Die Natur der Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung vor sich geht, hat auf den Erfolg den entscheidendsten Einflufs; es erfolgt eine totale Zerlegung:*

*1. wenn der Körper A der Verbindung AB in der Flüssigkeit unlöslich, die Verbindung BC aber löslich ist, es ist der Fall* §. 193. u. 171. (Beispiele.)

*2. wenn die neue Verbindung BC in der Flüssigkeit unlöslich, der Kôrper A hingegen löslich ist.* §. 171. (Salpetersaurer Baryt und Schwefelsäure etc. etc.)

§. 210. Aus §. 207. u. 209. folgt: je nachdem die Zersetzung auf nassem oder trocknem Wege vor sich geht, ändert sich der Erfolg derselben, er ändert sich, je nachdem man dem Cohäsionszustande oder der Elasticität des Einen oder des Andern der aufeinander einwirkenden Körper das Uebergewicht giebt.

Boraxsäure wird auf nassem Wege durch schwache Säuren aus ihren Verbindungen vollständig abgeschieden, auf trocknem Wege scheidet sie die stärkste Säure ab. Auf nassem Wege zerlegt Schwefelsäure den phosphorsauren Kalk, auf trocknem Wege zerlegt Phosphorsäure die schwefelsauren Salze u. s. w.

§. 211. Es folgt ferner: Aendert man die Natur der Flüssigkeit, so ändert sich der Erfolg der Zersetzung. (§. 172.)

Kohlensaurer Kalk wird durch wässerige Salzsäure zerlegt, durch eine Auflösung von Salzsäure in Weingeist nicht.

Verdünnte Essigsäure zerlegt kohlensauren Kalk, concentrirte greift ihn nicht an; verdünnte Salpetersäure zersetzt kohlensauren Baryt, concentrirte nicht; Essigsäurehydrat zerlegt kohlensaures Kali und Natron, mit Alkohol verdünnt übt sie keine Wirkung darauf aus.

Aus verdünnten wässerigen Auflösungen von salpetersaurem Kalk fällt die Kleesäure den Kalk, aus sauren nicht.

Eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurer Bittererde wird durch phosphorsaures Natron nicht gefällt, wird die Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron gesättigt, so erfolgt vollkommene Abscheidung der Bittererde; wässerige Essigsäure zerlegt kohlensaures Kali; essigsaures Kali aufgelöst in Alkohol wird durch Kohlensäure zersetzt.

§. 212. Wenn zwei Verbindungen AB und DC mit einander in Berührung gebracht werden, deren Bestandtheile eine gegenseitige Verwandtschaft zu einander haben, so erfolgt eine Zersetzung. (Doppelte Wahlverwandtschaft.)

AB
×
DC

§. 213. Wenn Zustand und Auflöslichkeit gleich und die Verwandtschaft verschieden ist, so ist die Zersetzung partiell; in der Mischung befinden sich in diesem Falle 4 Verbindungen, AB, AD, DC, CB. (Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, gemischt mit essigsaurem Kali, färbt sich dunkelbraun; schwefelsaurer Kalk löst sich bei Gegenwart von Kochsalz in gröfserer Menge im Wasser etc.)

§. 214. Ist der Zustand oder die Auflöslichkeit der aufeinander wirkenden Bestandtheile der beiden Verbindungen AB und DC ungleich, oder der Zustand der einen oder der andern der neugebildeten Verbindung oder ihre Löslichkeit verschieden, so erfolgt partielle oder totale Abscheidung der einen, oder beider.

§. 215. Diese Zersetzungen werden modificirt, verändert, umgekehrt, je nach der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit, in welcher sie vor sich gehen. §. 206. 207. 208. 209.

Beispiele: Salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak bei gewöhnlicher, bei hoher Temperatur.

§. 216. Die Zersetzung einer Verbindung AB durch einen Körper C, dessen Verwandtschaft zu dem Bestandtheil B kleiner ist als die Verwandtschaft von A zu B, kann bewirkt werden durch Hinzubringen eines vierten Körpers D, welcher Verwandtschaft zu A besitzt. (Thonerde wird weder durch Kohle noch durch Chlor zerlegt, Kohle und Chlor zusammen bilden Kohlenoxyd und Chloraluminium.)

§. 217. Die prädisponirende Verwandtschaft (§. 184.) ändert den Erfolg der Zersetzung. Kaliumoxyd wird nicht durch Antimon, und Schwefelsäure nur zum Theil durch dieses Metall seines Sauerstoffs beraubt. Schwefelsaures Kali wird durch Antimon vollkommen in Schwefelkalium zersetzt.

§. 218. *Gesetz der Zerlegung einer Verbindung dreier Stoffe ABC durch die Wärme und prädisponirende Verwandtschaft.* Wenn eine Verbindung dreier und mehrerer Elemente einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, so vereinigen sich die Bestandtheile in neuen Verhältnissen in der Art, dafs neue Produkte gebildet werden, unzersetzbar in der Temperatur, in welcher sie gebildet wurden.

§. 219. Wenn eine Verbindung dreier oder mehrerer Elemente einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, bei Gegenwart einer andern Verbindung, welche fähig ist, mit zwei Elementen der ersten Verbindung in einem gewissen Verhältnifs eine feuerbeständigere Verbindung zu bilden, so vereinigen sich die übrigen Bestandtheile zu einer oder zu mehreren flüchtigen neuen Verbindungen.

## *Proportionslehre.*

### *Verhältnisse, in denen sich die Körper verbinden.*

§. 220. *1. Erfahrungsgesetz. Die Mengen von A, welche ein Körper B aufnimmt, um die Verbindung AB zu bilden, sind fest und unveränderlich.* (Unter allen Umständen enthält Wasser 88,91 Sauerstoff und 11,09 Wasserstoff, oder 100 Sauerstoff und 12,479 Wasserstoff, oder 1 Wasserstoff und 8 Sauerstoff.) (Schwefelsäure 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, oder 201,17 Schwefel und 300 Sauerstoff, oder 16 Schwefel und 24 Sauerstoff.)

§. 221. *2. Erfahrungsgesetz. Wenn ein Körper A sich mit einem andern B in mehreren Verhältnissen verbindet, so ist die Menge von B in der zweiten Verbindungsstufe doppelt so grofs, als in der ersten, in der dritten dreimal, in der vierten viermal so grofs* etc.

A+B erste Verbindungsstufe B = 1<br>
A+BB zweite Verbindungsstufe B = 2.<br>
A+BBB dritte Verbindungsstufe B = 3.<br>
A+BBBB vierte Verbindungsstufe B = 4.<br>
A+BBBBB fünfte Verbindungsstufe B = 5.<br>
} Beispiele: die Oxydationsstufen des Stickstoffs, Schwefels etc.

Oder die Verbindung geht vor sich in den Verhältnissen:

AA+BBB; A : B = 2 : 3.<br>
AA+BBBBB; A : B = 2 : 5.<br>
AA+BBBBBBB; A : B = 2 : 7.<br>
} Beispiele: die Oxydationsstufen des Phosphors etc.

§. 222. *3. Erfahrungsgesetz. Die Gewichtsmengen in denen sich die Körper verbinden, sind sich proportional.*

§. 223. Wenn sich eine bestimmte Gewichtsmenge des Körpers A mit 3 B und 4 C verbindet und man verbindet einen andern Körper D mit B und C, so verhält sich die Menge von B und C, welche der Körper aufnimmt, wie 3 : 4.

| 100 Kalium = A verbinden sich mit 41,06 Schwefel, 20,41 Sauerstoff. | 100 Silber = D verbinden sich mit 14,88 Schwefel, 7,39 Sauerstoff. |
|---|---|

Hier verhält sich der Schwefel des Schwefelkaliums zum Sauerstoff des Kaliumoxyds = der Schwefel des Schwefelsilbers zum Sauerstoff des Silberoxyds.

| 100 Chlor verbinden sich mit 805,3 Silber, 193,5 Barium. | 100 Schwefel verbinden sich mit 671,8 Silber, 425,9 Barium. |
|---|---|

805,3 Silber : 193,5 Barium = 671,8 Silber : 425,9 Barium.

| 100 Schwefelsäure verbinden sich mit 117,68 Kaliumoxyd, 278,24 Bleioxyd. | 100 Salpetersäure verbinden sich mit 87,13 Kaliumoxyd, 205,97 Bleioxyd. |
|---|---|

117,68 Kaliumoxyd : 278,24 Bleioxyd = 87,13 Kaliumoxyd : 205,9 Bleioxyd.

**§. 224.** Wenn sich 3 ℔ A verbinden mit 5 ℔ B und 5 ℔ B mit 2 ℔ C, so vereinigen sich genau 3 ℔ A mit 2 ℔ C, wenn beide überhaupt eine Verbindung miteinander eingehen können.

$$\begin{array}{l} A : B = 3 : 5 \\ B : C = 5 : 2 \\ \hline A : C = 3 : 2 \end{array}$$

100 Kalium vereinigen sich mit { 41,06 Schwefel zu 141,06 Schwefelkalium. / 20,41 Sauerstoff zu 120,41 Kaliumoxyd.
100 unterschweflige Säure enthalten 66,80 Schwefel und 33,20 Sauerstoff. Die Menge des Schwefels in der unterschwefligen Säure verhält sich zu der Menge des Sauerstoffs der nämlichen Säure wie die Menge des Schwefels, was sich mit dem Kalium verbunden hat zu der Menge des Sauerstoffs, was die nämliche Quantität Kalium aufnimmt.
66,80 Schwefel : 33,20 Sauerstoff = 41,06 Schwefel : 20,4 Sauerstoff.
100 Sauerstoff vereinigen sich mit { 12,47 Wasserstoff zu 112,47 Wasser. / 201,17 Schwefel zu 301,17 unterschwefliger Säure.
100 Schwefelwasserstoff enthalten aber { 94,16 Schwefel. / 5,84 Wasserstoff.
Es verhält sich aber 201,17 : 12,47 = 94,15 : 5,8.

**§. 225.** Kennt man mithin das Gewichtsverhältnifs, in welchem sich ein Körper A mit zwei andern B und C vereinigt, so kennt man die Gewichtsverhältnisse, in denen sich B mit C verbindet.

**§. 226.** Wenn sich 10 A verbinden mit 3 B, 6 C, 5 D 7 E etc. so vereinigen sich genau 3 B mit 6 C zu 9 BC, 6 C mit 5 D zu 11 CD, 3 B mit 7 E zu 10 BE etc., vorausgesetzt, dafs sie Verwandtschaft zu einander haben.

$$\begin{array}{l} A : B = 10 : 3 \\ A : C = 10 : 6 \\ A : D = 10 : 5 \\ A : E = 10 : 7 \\ \hline B : C : D : = 3 : 6\ 5 : 7 \end{array}$$

100 Sauerstoff vereinigen sich mit 12,47 Wasserstoff zu 112,47 Wasser.
— — — — mit 201,17 Schwefel zu 301,17 unterschwefliger Säure.
— — — — mit 76,44 Kohle zu 176,44 Kohlenoxyd.
— — — — mit 1294,50 Blei zu 1394,50 Bleioxyd.
etc.
1294,50 Blei vereinigen sich mit 201,17 Schwefel zu 1495,67 Schwefelblei.
12,47 Wasserstoff — — mit 76,44 Kohle zu 88,91 Kohlenwasserstoff.
etc.

**§. 227.** Kennt man mithin die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich eine bestimmte Menge eines Körpers, des Sauerstoffs z. B., mit allen übrigen vereinigt, so drücken die Zahlen, welche man erhält, aus:

1) Die Gewichtsverhältnisse, in denen sie sich mit dem Sauerstoff verbinden.

2) Die Gewichtsverhältnisse in denen sie sich untereinander verbinden, vorausgesetzt, dafs sie Verwandtschaft zu einander haben.

Auf diese und ähnliche Weise, welche sogleich beschrieben werden soll, sind die nachfolgenden Verhältnifszahlen ausgemittelt worden.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 100 | Natrium | 290,90 |
| Alumium | 171,17 | Nickel | 369,68 |
| Antimon | 1612,90 | Osmium | 1244,49 |
| Arsenik | 470,04 | Palladium | 665,90 |
| Barium | 856,88 | Phosphor | 196,14 |
| Blei | 1294,50 | Platin | 1233,50 |
| Boron | 272,41 | Quecksilber | 2531,65 |
| Brom | 978,31 | Rhodium | 1302,77 |
| Cadmium | 696,77 | Scheel | 1183,00 |
| Calcium | 256,02 | Schwefel | 201,17 |
| Cerium | 574,70 | Selen | 494,58 |
| Chlor | 442,65 | Silber | 1351,61 |
| Chrom | 351,82 | Silicium | 277,31 |
| Eisen | 339,21 | Stickstoff | 177,04 |
| Fluor | 116,90 | Strontium | 547,29 |
| Glycium | 331,26 | Tantal | 2307,43 |
| Gold | 2486,03 | Tellur | 801,76 |
| Iod | 1579,50 | Thorium | 744,90 |
| Iridium | 1233,50 | Titan | 303,66 |
| Kalium | 489,92 | Uran | 2711,36 |
| Kobalt | 368,99 | Vanadin | 856,89 |
| Kohlenstoff | 76,44 | Wasserstoff | 12,4795 |
| Kupfer | 791,39 | Wismuth | 886,92 |
| Lithium | 80,33 | Yttrium | 402,51 |
| Magnium | 158,35 | Zink | 403,23 |
| Mangan | 345,89 | Zinn | 735,29 |
| Molybdän | 598,52 | Zirconium | 420,20 |

Die Zahl 489,92 vor welcher Kalium steht, drückt aus, dafs sich 100 Thl Sauerstoff mit 439,92 Kalium zu 589,92 Kaliumoxyd (oder in 100 Theilen Kaliumoxyd sind enthalten 83,05 Kalium und 16,95 Sauerstoff) vereinigt; die Zahlen 489,92 Kalium und 201,17 Schwefel drücken ferner aus, dafs in dem Schwefelkalium 489,92 Kalium sich genau verbinden mit 201,17 Schwefel zu 691,09 Schwefelkalium (in 100 Theilen 70,89 Kalium und 29,11 Schwefel).

*Diese Zahlen repräsentiren also die Gewichte der Substanzen, in welchen sie Mischungen, Verbindungen eingehen, daher die Bezeichnung Mischungsgewichte.*

Dieselbe Menge Silber 1351,61, welche sich mit 100 Sauerstoff zu 1451,61 Silberoxyd vereinigt, verbindet sich mit 201,17 Sauerstoff zu 1552,78 Schwefelsilber. Es ist klar, dafs wenn

man 1552,78 Schwefelsilber in Silberoxyd verwandeln will, dafs man 100 Thl. Sauerstoff nöthig hat, um 201,17 Schwefel auszutreiben, und umgekehrt, dafs man 201,17 Schwefel nöthig hat, um in 1451,61 Silberoxyd 100 Th. Sauerstoff zu ersetzen.

Man bemerkt leicht, dafs in ihren Verbindungen 100 Th. Sauerstoff äquivalent sind von etwas mehr als der doppelten Menge Schwefel (201,17).

*Diese Betrachtungsweise hat diesen Zahlen den Namen Aequivalente gegeben.*

Wenn man demnach in der Verbindung zweier Körper, zum Beispiel des Sauerstofls mit Kalium, das Kalium abscheiden, ersetzen, vertreten will durch Silber, Schwefel, Wasserstoff etc., so hat man für 489,92 = 1 Aequivalent Kalium nöthig, 1351,61 = 1 Aeq. Silber, oder 201,17 = 1 Aeq. Schwefel, oder 12,47 Wasserstoff etc., und wenn man in der nämlichen Verbindung den Sauerstoff durch Schwefel, Chlor, Iod, Brom etc. austreiben, ersetzen, vertreten will, so hat man für 100 Sauerstoff ebenfalls 201,17 Schwefel, 442,65 Chlor, 978,31 Brom, 1579,50 Iod nöthig.

*Man nennt demnach Aequivalent eines einfachen Körpers die Gewichtsmenge desselben, welche nöthig ist, um mit 201,17 Schwefel, 442,65 Chlor, 1351,61 Silber, 489,92 Kalium etc., d. h. um mit einem Aequivalent irgend eines andern Körpers eine Verbindung zu bilden.*

Das Aequivalent eines einfachen Körpers wird demnach ausgemittelt:

1) indem man aus der bekannten Zusammensetzung seiner Sauertsoffverbindung berechnet, wie viel von dem Körper nöthig ist, um mit 100 = 1 Aeq. Sauerstoff eine Verbindung einzugehen. Die gefundene Zahl ist das Aequivalent des Körpers,

2) oder indem man aus der bekannten Zusammensetzung der Chlorverbindung des Körpers berechnet, wie viel von dem Körper sich mit 442,65 = 1 Aeq. Chlor,

3) oder aus der bekannten Zusammensetzung seiner Schwefelverbindung, seiner Verbindung mit Kalium etc. berechnet, wie viel sich mit 201,17 Schwefel, wie viel sich mit 489,92 Kalium etc. verbindet. etc. etc.

*Berechnung des Aequivalents des Stickstoffs aus dem Stickstoffoxydul.*

100 Theile enthalten 36,10 Sauerstoff und 63,90 Stickstoff.

Das Aequivalent des Sauerstoffs zu 100 angenommen hat man also aufzusuchen, wie viel Stickstoff sich mit 100 Sauerstoff verbinde.

36,10 Sauerstoff : 63,90 Stickstoff = 100 : x = 177,0.

*Berechnung des Aequivalents des Chlors aus dem Chlorkalium.*

100 Theile Chlorkalium enthalten 52,53 Kalium und 47,47 Chlor. Das Aequivalent des Kaliums ist 489,92.

52,53 Kalium : 47, 47 Chlor = 489,92 Kalium : x = 442,6 Chlor.

Wenn ein Körper sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbindet, so ist man über sein Aequivalent in Ungewifsheit.

100 Theile Stickstoff verbinden sich in der niedrigsten Oxydationsstufe mit 56,4 Sauerstoff.

100 Theile Stickstoff verbinden sich in der höchsten Oxydationsstufe mit 282,4 Sauerstoff.

Wenn man aus der höchsten Oxydationsstufe das Aequivalent des Stickstoffs berechnet, so findet man es zu 35,4. Aus der niedrigsten berechnet ist es = 177,0.

*Um diese Ungewifsheit zu beseitigen, ist man übereingekommen, diejenige Menge eines Körpers als Aequivalent anzunehmen, welche in der niedrigsten Verbindungsstufe mit 100 Theilen Sauerstoff sich verbindet.*

Wenn ein Körper sich mit Sauerstoff in solchen Verhältnissen verbindet, dafs die Quantitäten des Sauerstoffs in diesen Oxydationsstufen sich nicht in graden Zahlen ausdrücken lassen, so ist die Ungewifsheit über die Aequivalentenzahl des Körpers noch gröfser.

100 Th. Arsenik verbinden sich mit 31,9 Sauerstoff in der arsenigen Säure.
100 Th. Arsenik — — — 53,1 Sauerstoff in der Arseniksäure.

Die Sauerstoffmengen, welche sich in beiden Säuren mit einer und derselben Menge Arsenik verbinden, verhalten sich zu einander wie 1 : $1\frac{2}{3}$ oder wie 3 : 5.

Berechnet man aus der niedrigsten Oxydationsstufe das Aequivalent des Arseniks, so findet man es zu 313,4, die arsenige Säure würde demnach bestehen aus 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Arsenik, die Arseniksäure aus 1 Aeq. Arsenik und $1\frac{2}{3}$ Aeq. Sauerstoff. Die Verbindungen dieser beiden Säuren mit andern Körpern zeigen nun, dafs diese Zusammensetzung nicht richtig ist, es werden §. 234. und später, die Gründe angegeben werden, warum man sich veranlafst gefunden, für Arsenik und für einige andere Körper andere Aequivalentenzahlen anzunehmen, als die sind, die sich aus der Zusammensetzung unmittelbar ergeben.

§. 228. Wenn sich ein oder mehrere Aequivalente eines einfachen Körpers A mit einem andern Körper B in mehreren Verhältnissen verbindet, so sind die Mengen von B Multipla des Aequivalentes von B mit ganzen Zahlen. (§. 221.)

201,17 Schwefel = 1 Aeq. verbinden sich in der
niedrigsten Oxydationsstufe mit 100 Sauerstoff,
in der zweiten — — 200 —
— — vierten — — 300 —

Das Aeq. des Sauerstoffs ist 100,
die erste Oxydationsstufe enthält $100 \times 1 = 1$ Aeq.
— zweite — — $100 \times 2 = 2$ Aeq.
— vierte — — $100 \times 3 = 3$ Aeq.

940,08 Arsenik (= 2 Aeq.) verbinden sich mit 300 Sauerstoff in der ersten ($= 3 \times 100$), mit 500 Sauerstoff ($= 100 \times 5$) in der zweiten Oxydationsstufe.

§. 229. Die Aequivalentenzahl eines zusammengesetzten Körpers ist die Summe der Aequivalentenzahlen seiner Bestandtheile.

2 Aeq. Kohlenstoff $= 2 \times 76,44 = 152,88$
1 — Stickstoff — — = 177,04
1 Aeq. Cyan — — = 329,92

1 Aeq. Kalium = 489,92
1 — Sauerstoff = 100,00
1 Aeq. Kali (umoxyd) = 589,92

§. 230. Wenn sich ein zusammengesetzter Körper mit einem andern Körper vereinigt, so verbinden sie sich in den Gewichtsverhältnissen, welche durch ihre Aequivalentenzahlen ausgedrückt sind.

1 Aeq. Cyan = 329,92 }
1 — Sauerstoff = 100,00 } = 1 Aeq. Cyansäure = 429,92
1 — Kali . . . . . . . . . . . . . . . . . = 589,92
1 Aeq. cyansaures Kali . . . . . . . . . . . . = 1019,84

§. 231. Die Proportionslehre gibt die Mittel an die Hand, einige der wichtigsten Klassen von chemischen Verbindungen bestimmter zu bezeichnen.

§. 232. Unter *Sauerstoffsäuren* begreift man Verbindungen von Metalloiden mit Sauerstoff, in welchen 1 oder 2 Aequivalente Radikal (§. 133.) verbunden sind mit 2 oder mehr Aequivalenten Sauerstoff. Die höhern Oxydationsstufen mancher Metalle bilden ebenfalls Säuren.

§. 233. *Sauerstoffbasen* sind ohne Ausnahne Verbindungen von Metallen mit Sauerstoff, manche vereinigen sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff, andere bilden nur eine Oxydationsstufe. Man hat angenommen, dafs die niedrigsten Oxydationsstufen 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Metall enthalten. (Ausnahme bei dem Kupfer und Quecksilber.) Durch Verbindung von 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Basis entstehen die *neutralen* Salze. (Schwefelsalze etc. später.)

§. 234. Bei Radikalen von Säuren, über deren Aequivalent man ungewifs ist (Seite 56), hat man diejenige Quantität ein Aequivalent genannt, welche in einem Aequivalent ihrer Sauerstoffsäure enthalten ist.

§. 235. Unter dem Aequivalent einer Säure versteht man die Gewichtsmenge Säure, welche fähig ist, 1 Aeq. irgend einer Basis zu neutralisiren, welche 100 Theile, das heifst 1 Aeq. Sauerstoff enthält.

*Das Aequivalent der Salpetersäure zu bestimmen.*

100 Theile Salpeter enthalten 53,44 Salpetersäure und 46,56 Kali.

Das Aequivalent des Kali's ist 589,92, man hat also aufzusuchen, wie viel Salpetersäure nöthig ist, um 589,92 Kali zu neutralisiren.

46,56 Kali : 53,44 Salpetersäure = 589,92 Kali : x = 677,0 Aeq. der Salpetersäure.

100 Theile unterschwefligsaures Kali bestehen aus 50,52 Säure, 49,48 Kali; man will das Aequivalent der Säure berechnen:

49,48 Kali, 50,52 Säure = 589,92 Kali : x = 602,33.

In §. 226. ist angeführt, dafs die niedrigste Oxydationsstufe des Schwefels (diefs ist die unterschwefliche Säure) aus 201,17 Schwefel und 100 Sauerstoff besteht, beide Zahlen zusammen geben 301,17; man sieht leicht, dafs diese Zahl nicht das Aequivalent dieser Säure ist, aus der Berechnung ihrer Verbindung mit Kali hat man die Zahl 602,33 erhalten, man sieht, dafs die gefundene Zahl, d. h. das Aequivalent, doppelt so grofs ist.

§. 236. Das Aequivalent einer Basis ist diejenige Gewichtsmenge Basis, welche nöthig ist, um mit einem Aequivalent irgend einer Säure ein neutrales Salz zu bilden.

*Berechnung der Aequivalentenzahl des Kupferoxyds.*

100 Schwefelsaures Kupferoxyd enthalten 79,73 Kupferoxyd, 50,27 Schwefelsäure.

Das Aequivalent der Schwefelsäure ist 501,17; man hat also aufzusuchen, wie viel Kupferoxyd sich mit 501,17 Schwefelsäure verbindet.

50,27 Schwefelsäure: 49,73 Kupferoxyd = 501,17 Schwefelsäure: x = 495,7 Aeq. des Kupferoxyds.

§. 237. Da das Aequivalent eines zusammengestzten Körpers die Summe der Aequivalente der Elemente ausdrückt, so kann man, wenn die Zahl, die es ausdrückt, bekannt ist, die *Anzahl* der Aequivalente jedes einzelnen Bestandtheils leicht aus der bekannten Zusammensetzung des Körpers ausmitteln.

Beispiele: Man will wissen, wie viel Aequivalente Schwefel und Sauerstoff in der Unterschwefelsäure enthalten sind:

100 Theile Unterschwefelsäure enthalten 44,59 Schwefel und 55,41 Sauerstoff, ihr Aequivalent beträgt 902,33.

Man sucht auf, wie viel Schwefel und Sauerstoff in 902,33 Unterschwefelsäure enthalten sind.

100 Unterschwefelsäure enthalten 44,59 Schwefel, wie viel 902,33 = 402,34.
100 — — 55,41 Sauerstoff, — — 902,33 = 499,98.

Das Aequivalent des Schwefels ist aber 201,17, das des Sauerstoffs = 100. 201,17 ist aber in 402,34 2 mal und 100 Sauerstoff in 500 5 mal enthalten.

1 Aequivalent Unterschwefelsäure enthält demnach { 2 Aeq. Schwefel. / 5 — Sauerstoff.

Das Aequivalent des Arseniks §. 234. und die Anzahl der Aequivalente des Sauerstoffs in der Arseniksäure auszumitteln.

589,92 Kali (= 1 Aeq.) sättigen 720,04 Arseniksäure.
100 Theile Arseniksäure enthalten aber 65,28 Arsenik und 34,72 Sauerstoff. 720,04 enthalten mithin { 470,04 Arsenik. / 250 Sauerstoff.
720,04

Nach §. 227. ist 470,04 die Zahl, welche das Aequivalent des Arseniks ausdrückt und da 100 Sauerstoff = 1 Aeq. $2\frac{1}{2}$ mal in 250 (Sauerstoffgehalt in 1 Aeq. Arseniksäure) enthalten ist, so folgt daraus, dafs 1 Aeq. Arseniksäure besteht aus { 1 Aeq. Arsenik; / $2\frac{1}{2}$ — Sauerstoff; welches für die Zusammensetzung derselben in ganzen Zahlen ausgedrückt (§. 228.) gibt:

2 Aeq Arsenik.
5 — Sauerstoff.

Die Anzahl der Aequivalente der Bestandtheile der Benzoesäure zu finden.

Das Aequivalent der Säure ist 1433,78, sie enthält in 100 Theilen 74,7 Kohlenstoff, 4,3 Wasserstoff und 21 Sauerstoff;

in 100 Säure sind enthalten 74,7 Kohlenstoff, wie viel in 1433,78 : x = 1071,28 Kohlenstoff.

in 100 Säure sind enthalten 4,3 Wasserstoff, wie viel in 1433,78 : x = 62,5 Wasserstoff.

in 100 Säure sind enthalten 21,0 Sauerstoff, wie viel in 1433,78 : x = 300,00 Sauerstoff.

Die Zahl 1071,28 drückt aus die Summe der Aequivalente des Kohlenstoffs.

Dividirt man sie mit 76,4 = dem Gewicht eines Aequivalents Kohlenstoff, so erhält man 14 Aeq. Kohlenstoff.

Dividirt man 62,5 mit dem Gew. eines Aeq. Wasserstoff 12,47, so erhält man 5 Aeq. Wasserstoff.

Dividirt man 300 durch 100 = das Aeq. des Sauerstoffs, so erhält man 3 Aeq. Sauerstoff.

1 Aeq. Benzoesäure (= 1433,78) besteht demnach aus
14 Aeq. Kohlenstoff (14 × 76,4).
5 — Wasserstoff ( 5 × 12,5).
3 — Sauerstoff (3 × 100).

§. 238. Wenn die Summe der Aequivalentenzahlen der Bestandtheile einer Verbindung, d. h. das Aequivalent der Verbindung unbekannt ist, so läfst sich die *Anzahl* der Aequivalente der Bestandtheile nicht mit Gewifsheit ausmitteln, ihr relatives Verhältnifs kann aber gefunden werden, wenn man mit den Aequivalentenzahlen der Bestandtheile in die Quantitäten der Bestandtheile dividirt, welche durch die Analyse in einem bekannten Gewicht der Verbindung gefunden worden sind.

Z. B. die Zusammensetzung des Milchzuckers in 100 Theilen ist:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 40,45 |
| Wasserstoff . . . | 6,61 |
| Sauerstoff . . . | 52,94 |
| | 100,00 |

Sein Aequivalent ist nicht bekannt, man will das relative Verhältnifs der Aequivalente des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs finden? Es ist klar, dafs wenn das Aequivalent des Milchzuckers = 100 wäre, so würde ausdrücken

$\frac{52,9}{100} = 0,529$ die Anzahl der Aequivalente des Sauerstoffs

$\frac{6,61}{12,47} = 0,529$ die Anzahl der Aeq. des Wasserstoffs.

$\frac{40,45}{76,44} = 0,529$ die Anzahl der Aeq. des Kohlenstoffs.

Nimmt man das Aeq. des Milchzuckers zu 1000 anstatt zu 100 an, so würde er enthalten

5,29 Aeq. Sauerstoff.
5,29 — Wasserstoff.
5,29 — Kohlenstoff.

Man sieht leicht, dafs in diesem Körper die Anzahl der Aeq. seiner Bestandtheile sich wie 1 : 1 : 1 verhalten, das Aeq. der Verbindung kann aber doppelt, dreimal, viermal so viel deren enthalten.

*Die Anzahl der Elemente des Chlorals zu finden.*

Die Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

Kohlenstoff . . 16,6 $\frac{16,6}{76,4} = 0,217$ Aeq. Kohlenstoff.

Wasserstoff . . 0,7 $\frac{0,7}{12,5} = 0,056$ — Wasserstoff

Sauerstoff . . 10,8 $\frac{10,8}{100} = 0,108$ — Sauerstoff.

Chlor . . . . . . $\frac{71,9}{442} = 0,163$ — Chlor.

In dem Chloral sind mithin auf 217 Aeq. Kohlenstoff, 56 Aeq. Wasserstoff, 108 Aeq. Sauerstoff, 163 Aeq. Chlor. Berechnet man nun, wie viel Aequivalente Chlor, Kohlenstoff, Wasserstoff auf 1 Aeq. Sauerstoff kommen, so kann man diese Verhältnisse vereinfachen.

Auf 108 Aeq. Sauerstoff sind im Chloral 56 Aeq. Wasserstoff, wie viel auf 1 Aeq. Sauerstoff = 0,5.

108 : 217 Aeq. Kohlenstoff = 1 : x = 2
108 : 163 — Chlor = 1 : x = 1,5

Das Chloral enthält mithin
1 Aeq. Sauerstoff
½ — Wasserstoff
1½ — Chlor
2 — Kohlenstoff

oder
2 Aeq. Sauerstoff.
1 — Wasserstoff.
3 — Chlor.
4 — Kohlenstoff.

§. 239. Wenn ein Körper A sich mit B und C verbindet und die Anzahl der Aequivalente von B und C, die sich mit 1 oder 2 Aeq. A verbinden, sind sich gleich, so heifsen die Verbindungen AB und AC *correspondirende Verbindungen.*

1 Aeq. Kalium verbindet sich mit 1 Aeq. Sauerstoff.
1 — Kalium — — — 1 — Schwefel.
Kaliumoxyd und Schwefelkalium sind die correspondirenden Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen des Kaliums.
1 Aeq. Phosphor verbindet sich mit 3 Aeq. Sauerstoff zu phosphoriger Säure.
1 — — — — — 3 — Chlor zu Phosphorchlorür.
Phosphorchlorür und phosphorige Säure sind correspondirende Verbindungen.

§. 240. Wenn zwei Verbindungen AB und CD jede einzeln eine gleiche Anzahl von Aequivalenten enthält, so sind sie *proportional* zusammengesetzt:

Kaliumoxyd enthält { 1 Aeq. Kalium. 1 — Sauerstoff.
Salzsäure — { 1 Aeq. Chlor. 1 — Wasserstoff.

§. 241. Wenn eine Verbindung AB durch einen Körper C zerlegt wird, oder wenn zwei Verbindungen AB und CD sich gegenseitig zerlegen, so findet die Zerlegung genau in den Gewichtsverhältnissen statt, welche durch ihre Aequivalentenzahlen ausgedrückt sind.

Regel: *Sind die Verbindungen proportional zusammengesetzt, so sind es auch die neuen Producte.*

Kaliumoxyd und Salzsäure zerlegen sich gegenseitig in Chlorkalium und Wasser, und zwar sind für 589,92 = 1 Aeq. Kaliumoxyd erforderlich 455,12 = 1 Aeq Salzsäure.

Aus
455,12 Salzsäure = 1 Aeq.

| entstehen | | | entstehen |
|---|---|---|---|
| 932,57 Chlorkalium = 1 Aeq. | 442,65 Chlor × | 12,47 Wasserstoff. | 112,47 Wasser = 1 Aeq. |
| | 489,92 Kalium × | 100,00 Sauerstoff. | |

589,92 Kali (umoxyd) = 1 Aeq.

Aus
1233,10 essigsaurem Kali = 1 Aeq.

| entstehen | | | entstehen |
|---|---|---|---|
| 755,66 Essigsäurehydrat = 1 Aeq. | 643,19 Essigsäure × | 589,92 Kali | 1091,08 schwefelsaures Kali = 1 Aeq. |
| | 112,47 Wasser × | 501,16 Schwefelsäure | |

613,63 Schwefelsäurehydrat = 1 Aeq.

Salzsäure und Kali, Chlorkalium und Wasser, sind proportionale Verbindungen etc.

Ist mehr von einer der Verbindungen vorhanden, als das gegenseitige Verhältnifs der Aequivalente beträgt, so bleibt diese Quantität unzersetzt.

§. 242. Wenn sich zwei Verbindungen gegenseitig zerlegen, deren Zusammensetzung nicht proportional ist, so zerlegt sich

*a)* 1 Aequivalent der einen Verbindung mit einem Aequivalent der andern Verbindung.

1) In diesem Fall entstehen zwei neue Verbindungen, welche ebenfalls einander nicht proportional sind, die aber den Verbindungen correspondiren, aus denen sie entstanden sind.

A + B und C + DD gibt AC + BDD

AB und AC sind correspondirende Verbindungen des Körpers A.
DD + C und DD + B sind — — — — D.

1 Aeq. Kupferoxydul = { 2 Aeq. Kupfer, 1 — Sauerstoff } zerlegt sich mit
1 Aeq. Salzsäure = { 1 Aeq. Chlor. 1 — Wasserstoff }

in und

1 Aeq. Kupferchlorür = { 2 Aeq. Kupfer, 1 — Chlor } 1 Aeq. Wasser = { 1 Aeq. Wasserstoff. 1 — Sauerstoff. }

Kupferchlorür und Kupferoxydul sind correspondirende Verbindungen des Kupfers. Wasser und Salzsäure — — — des Wasserstoffs.

Bariumhyperoxyd zerlegt sich mit Salzsäure in Chlorbarium und in Wasserstoffhyperoxyd.

1 Aeq. Bariumhyperoxyd.

1 Aeq. Chlor-Barium { 1 Aeq. Barium ✕ 2 Aeq. Sauerstoff; 1 — Chlor ✕ 1 — Wasserstoff } 1 Aeq. Wasserstoff-hyperoxyd.

1 Aeq. Salzsäure.

Bariumhyperoxyd und Wasserstoffhyperoxyd sind correspondirende Verbindungen des Sauerstoffs, Chlorbarium und Salzsäure sind correspondirende Verbindungen des Chlors.

2) Oder es entstehen zwei neue Verbindungen die einander proportional sind, in diesem Fall zerlegt sich eine der neuen Verbindungen und es scheidet sich ein Theil von einem ihrer Bestandtheile ab.

AB + CDD gibt AC + BD + D

Beispiel.

1 Aeq. Schwefelkalium = { 1 Aeq. Kalium, 5 — Schwefel } zerlegt sich mit

1 Aeq. Chlor, 1 — Silber } = 1 Aeq. Chlorsilber.

in

1 Aeq. Schwefelsilber { 1 Aeq. Silber, 1 — Schwefel } und 1 Aeq. Chlor, 1 — Kalium } 1 Aeq. Chlorkalium

es scheiden sich ab 4 Aeq. Schwefel.

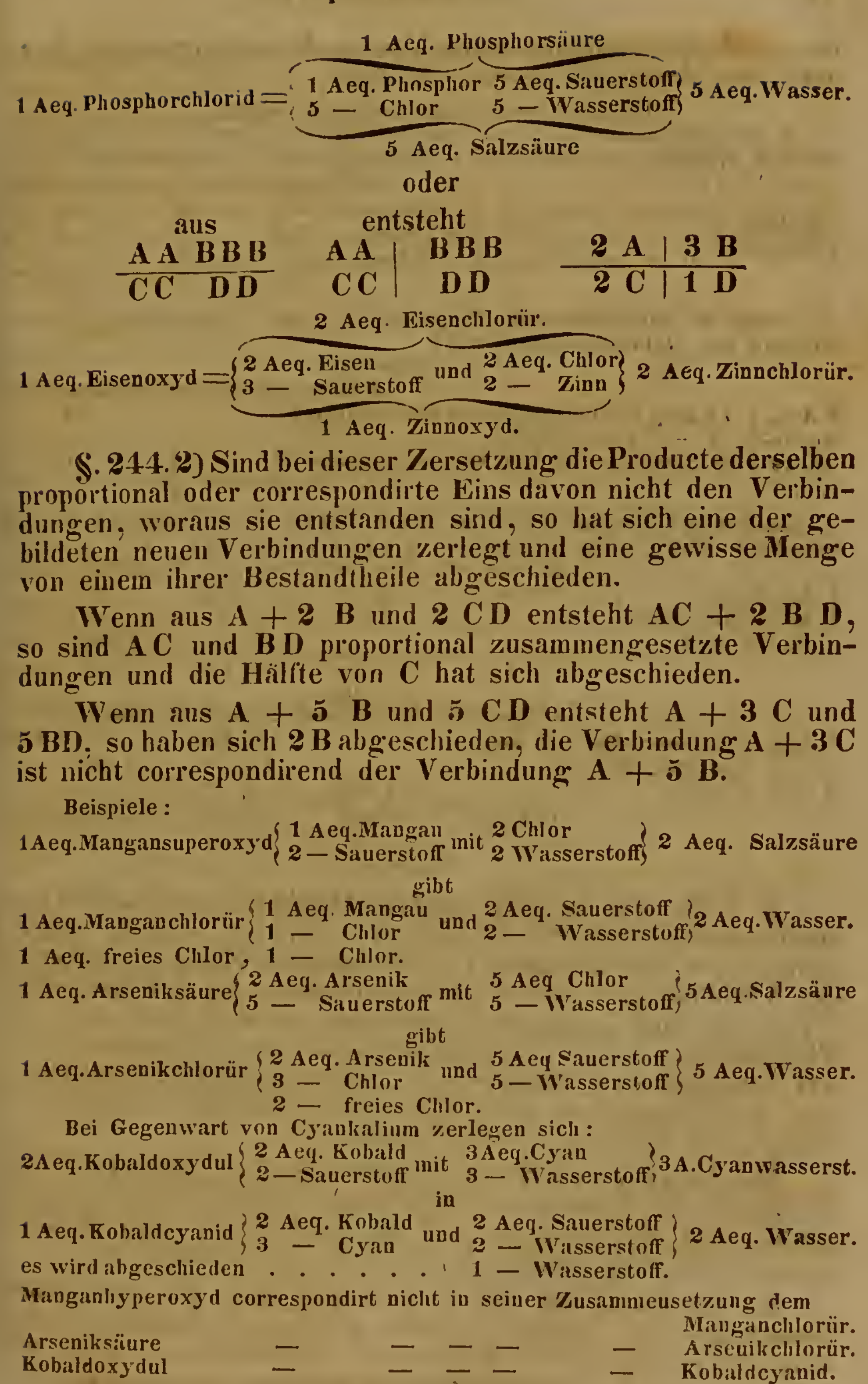
§. 243. *b.* Ein Aequivalent der einen Verbindung zerlegt sich mit 2, 3, 4, 5 Aequivalenten der andern Verbindung.

1) In diesem Fall entstehen eine *gleiche Anzahl* nicht proportionaler, aber correspondirender Verbindungen.

aus | entsteht

A BBBBB / CCCCC DDDDD — A / CCCCC | BBBBB / DDDDD  A / 5 C | 5 B / 5 D

A ✕ 5 A, A ✕ 5 C } sind correspondirende Verbindungen des Körpers A.
5 D C, 5 D B } sind — — — — D.



1 Aeq. Phosphorchlorid = { 1 Aeq. Phosphor, 5 — Chlor } + { 5 Aeq. Sauerstoff, 5 — Wasserstoff } 5 Aeq. Wasser.

(1 Aeq. Phosphor + 5 Aeq. Sauerstoff = 1 Aeq. Phosphorsäure; 5 Chlor + 5 Wasserstoff = 5 Aeq. Salzsäure)

oder

| aus | entsteht | |
|---|---|---|
| AA BBB / CC DD | AA \| BBB / CC \| DD | 2 A \| 3 B / 2 C \| 1 D |

1 Aeq. Eisenoxyd = { 2 Aeq. Eisen, 3 — Sauerstoff } und { 2 Aeq. Chlor, 2 — Zinn } 2 Aeq. Zinnchlorür.

(2 Aeq. Eisen + 2 Aeq. Chlor = 2 Aeq. Eisenchlorür; 3 Sauerstoff + 2 Zinn = 1 Aeq. Zinnoxyd.)

§. 244. 2) Sind bei dieser Zersetzung die Producte derselben proportional oder correspondirte Eins davon nicht den Verbindungen, woraus sie entstanden sind, so hat sich eine der gebildeten neuen Verbindungen zerlegt und eine gewisse Menge von einem ihrer Bestandtheile abgeschieden.

Wenn aus A + 2 B und 2 CD entsteht AC + 2 B D, so sind AC und BD proportional zusammengesetzte Verbindungen und die Hälfte von C hat sich abgeschieden.

Wenn aus A + 5 B und 5 CD entsteht A + 3 C und 5 BD, so haben sich 2 B abgeschieden, die Verbindung A + 3 C ist nicht correspondirend der Verbindung A + 5 B.

Beispiele:

1 Aeq. Mangansuperoxyd { 1 Aeq. Mangan, 2 — Sauerstoff } mit { 2 Chlor, 2 Wasserstoff } 2 Aeq. Salzsäure

gibt

1 Aeq. Manganchlorür { 1 Aeq. Mangan, 1 — Chlor } und { 2 Aeq. Sauerstoff, 2 — Wasserstoff } 2 Aeq. Wasser.

1 Aeq. freies Chlor, 1 — Chlor.

1 Aeq. Arseniksäure { 2 Aeq. Arsenik, 5 — Sauerstoff } mit { 5 Aeq Chlor, 5 — Wasserstoff } 5 Aeq. Salzsäure

gibt

1 Aeq. Arsenikchlorür { 2 Aeq. Arsenik, 3 — Chlor } und { 5 Aeq Sauerstoff, 5 — Wasserstoff } 5 Aeq. Wasser.

2 — freies Chlor.

Bei Gegenwart von Cyankalium zerlegen sich:

2 Aeq. Kobaldoxydul { 2 Aeq. Kobald, 2 — Sauerstoff } mit { 3 Aeq. Cyan, 3 — Wasserstoff } 3 A. Cyanwasserst.

in

1 Aeq. Kobaldcyanid { 2 Aeq. Kobald, 3 — Cyan } und { 2 Aeq. Sauerstoff, 2 — Wasserstoff } 2 Aeq. Wasser.

es wird abgeschieden . . . . . . . 1 — Wasserstoff.

Manganhyperoxyd correspondirt nicht in seiner Zusammensetzung dem Manganchlorür.
Arseniksäure — — — — — Arsenikchlorür.
Kobaldoxydul — — — — — Kobaldcyanid.

§. 245. Unter allen Umständen stehen die neuen Producte der Zersetzung eines oder mehrerer Körper in einer bestimm-

ten, in Aequivalenten ausdrückbaren, Beziehung zu den Körpern, aus denen sie entstanden sind.

Beispiele verwickelterer Zersetzungen.

2 Aeq. Weinsäure zerlegen sich bei 200° in Gegenwart einer starken Basis in Wasser, Kleesäure und in Essigsäure und zwar entstehen aus:

| | | | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Sauerstoff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 Aeq. Weinsäure | 8 Aeq. Kohlenstoff | 1 A. Essigsäure = | 4 | 3 | 3 |
| | 4 — Wasserstoff | 2 — Kleesäure = | 4 | | 6 |
| | 10 — Sauerstoff | 1 — Wasser = | | 1 | 1 |
| | | | 8 | 4 | 10 |

Durch die Einwirkung der Wärme zerlegt sich die Meconsäure in Kohlensäure und Metameconsäure; aus:

| | | entstehen | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Sauerstoff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 Aeq. Meconsäure | 14 Aeq. Kohlenstoff | 2 Aeq. Kohlensäure | 2 | | 4 |
| | 4 — Wasserstoff. | | | | |
| | 14 Sauerstoff. | 1 Aeq. Metameconsäure | 12 | 4 | 10 |
| | | | 14 | 4 | 14 |

Zucker mit übermangansaurem Kali erwärmt, zerlegt sich in neutrales keesaures Kali, in Manganhyperoxyd und Wasser; aus:

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Sauerstoff. | Mangan. | Kali. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 At. Zucker | 6 Aeq. | 5 Aeq. | 5 Aeq. | | |
| 3 At. übermangansaurem Kali | | | 21 — | 6 Aeq. | 3 Aeq. |
| | 6 Aeq. | 5 Aeq. | 26 Aeq | 6 Aeq. | 3 Aeq. |

entstehen:

| | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Sauerstoff. | Mangan. | Kali. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 Aeq. Kleesaures Kali | 6 Aeq. | | 9 Aeq. | | 3 Aeq. |
| 6 — Manganhyperoxyd | | | 12 — | 6 Aeq. | |
| 5 — Wasser | | 5 Aeq. | 5 — | | |
| | 6 Aeq. | 5 Aeq. | 26 Aeq. | 6 Aeq. | 3 Aeq. |

## *Theorie.*

**§. 246.** Die in dem vorigen Abschnitt entwickelten Gesetze, in welchen sich die Körper verbinden, sind hervorgegangen aus einer genauen Vergleichung der Zusammensetzung der Verbindungen und der Erscheinungen, die sich darbieten, wenn sie sich gegenseitig zerlegen, es sind Ausdrücke für Thatsachen, deren Unveränderlichkeit und Wahrheit keine Art von Erfahrung entgegensteht; die chemischen Proportionen sind unabhängig von jeder Theorie, sie stehen in keiner Beziehung zu irgend einer Hypothese.

Die Aufgabe der Wissenschaft ist es aber nicht allein, die Wahrheit der chemischen Proportionen festzustellen, sondern sie hat auch die Ursachen der Regelmäfsigkeit und Beständigkeit derselben aufzusuchen und ihnen nachzuforschen.

Es ist klar, dafs diese Ursachen mit der physischen Constitution der Körper in dem genauesten Zusammenhang stehen, aber Sinne und Erfahrung verlassen uns, wenn wir versuchen, zu den Grundursachen der Erscheinungen zurückzugehen. Da die letzten Ursachen der Erscheinungen in der Natur den Sinnen nicht wahrnehmbar, mithin unbekannt

und meistens unerforschlich sind, so bleiben dem Naturforscher nur Vorstellungen und Ansichten, welche dem Geiste Rechenschaft über die Erscheinungen geben.

Wenn eine Vorstellung, ein Naturgesetz, mit allen seinen Folgerungen, oder eine Reihe von Erscheinungen auf eine folgerichtige Weise erklärt, wenn ihr keine Erfahrung, keine Thatsache widerspricht, so nennt man den Zusammenhang der Vorstellung mit den Erscheinungen eine *Theorie*.

Der Naturforscher schliefst von den Naturgesetzen, von den Erscheinungen rückwärts auf ihre Ursachen und eine Reihe von Vernunftschlüssen leitet ihn zu einer Erklärung der Erscheinungen, zu einer Theorie.

Wenn zwei Theorien, hervorgehend aus verschiedenen oder entgegengesetzten Vorstellungen über die Ursachen der Erscheinungen, alle Thatsachen und Erscheinungen gleich folgerichtig erklären, so bleiben wir über die Wahrheit der einen oder andern in Ungewifsheit. Wenn eine Reihe von Erscheinungen zur Erklärung nur eine *einzige* Vorstellung zuläfst, wenn ihr keine einzige Thatsache, Erfahrung entgegensteht, so hat man allen Grund, diese Vorstellung für den Ausdruck der wahren Ursache der Erscheinungen zu halten.

Es folgt daraus von selbst, dafs die Existenz einer solchen Ursache nicht geläugnet werden kann, weil das Auge sie nicht sehen oder die Hand sie nicht greifen kann, (Schall oder Lichtwellen hat noch kein menschliches Auge gesehen, ihre Existenz beruht für uns auf Vernunftschlüssen, bewiesen durch zahllose Analogien).

Noch viel weniger kann sie geläugnet werden, weil man nicht begreift, wie und auf welche Weise die Ursache die den Sinnen bemerkbare Wirkung hervorbringt. (*Wie*, auf welche Weise Licht Wärme hervorbringen kann, *wie*, auf welche Weise Wärme Wasser zum Kochen bringt, *wie*, auf welche Weise die Schwere auf Entfernungen wirken kann, *wie* die Verwandtschaft zweier Körper ihre gegenseitigen Eigenschaften vernichten kann, ist uns gänzlich unbekannt.)

§. 247. Eine Ansicht über die physische Constitution der Körper, welche zuerst von *Dalton* aufgestellt wurde, steht nun mit allen Erscheinungen, welche die Verbindungen und Zersetzungen der Körper darbieten, in einer so vollkommnen Uebereinstimmung und es sprechen so zahlreiche Analogien für ihre Richtigkeit, dafs man sie in dem gegenwärtigen Zeitpunkte als den wahren Ausdruck der Ursachen der chemischen Proportionen ansehen mufs.

### *Atomistische Theorie.*

§. 248. Nach dieser Ansicht ist die Materie nicht einer unendlichen Theilbarkeit fähig, sondern sie hat eine Gränze,

über welche hinaus kein Theilchen eines Körpers in kleinere verwandelt werden kann.

Diese kleinsten untheilbaren Theilchen hat man *Atome* genannt; man hat angenommen, dafs die Atome ungleich schwer sind. Ein Körper A besteht aus einer Anzahl unendlich kleiner, nicht sichtbarer Theilchen A, ein Körper B aus einer gewissen Anzahl von Atomen B.

**§. 249.** Wenn ein Körper A zu einem andern B Verwandtschaft besitzt, so geht ihre Verbindung vor sich, indem sich ein kleinstes Theilchen (Atom) von A vereinigt mit einem kleinsten Theilchen (Atom) von B.




Die Verbindung AB besteht mithin aus einer gewissen Anzahl von zusammengesetzten Atomen ab.

Wenn sich ein Körper mit einem andern in mehreren Verhältnissen verbindet, so vereinigt sich ein kleinstes Theilchen A mit 2, 3 oder 4 etc. kleinsten Theilchen B.

A + 2 B besteht mithin aus

$$a\begin{cases} b \\ b \end{cases} \quad a\begin{cases} b \\ b \end{cases} \quad a\begin{cases} b \\ b \end{cases} \quad a\begin{cases} b \\ b \end{cases} \quad a\begin{cases} b \\ b \end{cases}$$

Wenn es möglich wäre, die Anzahl der Atome in einem Körper zu kennen oder die kleinsten Theilchen, die Atome von Schwefel, Phosphor, Wasserstoff, Kalium etc. auf die Wage zu legen und ihr Gewicht zu bestimmen, so wäre nichts leichter, als das Gewicht eines zusammengesetzten Atoms auszumitteln, allein die einzelnen Atome sind unendlich klein und den Sinnen nicht wahrnehmbar.

Man weifs aber z. B., dafs sich A mit B in dem Gewichtsverhältnifs wie 5 : 3 vereinigt. Es ist nun klar, dafs in der Voraussetzung, die Verbindung AB enthalte eine gewisse Anzahl von Atomen A und eine *gleiche* Anzahl von Atomen B, das Gewichtsverhältnifs 5 : 3 ausdrücken mufs die relativen Gewichte der Atome A und B. Die Verbindung AB enthalte 100 Atome A und 100 Atome B, die Menge von A wiege 5 Gran, die Menge B wiege 3 Gran, so mufs ein Atom A wiegen (100 Atome A wiegen 5 Gran, wie viel ein Atom) = $^5/_{100}$ Gran und 1 Atom B $^3/_{100}$. Immer vorausgesetzt die Anzahl der Atome A und B in der Verbindung sey gleich grofs, aber unbekannt, so wird sich das Gewichtsverhältnifs 5 : 3 nicht ändern, gleichgültig, wie grofs oder wie klein die Anzahl der Atome seyn mag, und angenommen, 1 Atom A wiege 5, so wird 1 Atom B 3 wiegen. Das Gewicht 3 des Atoms B bezieht sich also auf das Gewicht 5 des Atoms A und umgekehrt, diese Zahlen drücken nicht die absoluten Gewichte, sondern die relativen Gewichte aus.

1000 Sauerstoff verbinden sich mit 125 Wasserstoff zu 1125 Wasser.

Dieses Gewichtsverhältnifs ist wie 1 : 8. Wenn nun das Wasser aus einer gleichen Anzahl von Atomen Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so wird das Gewicht eines Atoms Wasserstoff unter allen Umständen 8 mal kleiner seyn als das Gewicht eines Atoms Sauerstoff.

Nimmt man an, 1 At. Sauerstoff wiege 1000, so wird 1 At. Wasserstoff 125 wiegen.
— — 1 — — — 100 — — 1 — — 12,5 —
— — 1 — — — 10 — — 1 — — 1,25 —
— — 1 — — — 1 — — 1 — — 0,125 —
— — 1 — — — 8 — — 1 — — 1 —
— — 1 — — — 16 — — 1 — — 2 —

100 Sauerstoff verbinden sich mit 489,92 Kalium zu Kaliumoxyd.
100 — — — — 1351,61 Silber zu Silberoxyd.

Nimmt man an, dafs in dem Kaliumoxyd und Silberoxyd 1 Atom Sauerstoff verbunden ist mit 1 At. Kalium und 1 At. Silber, so wird 1 At. Kalium 489,92 wiegen, wenn das Gewicht von 1 At. Sauerstoff = 100 angenommen wird, und 1 At. Silber wird 1351,61 wiegen, wenn 1 At. Sauerstoff = 100 angenommen wird.

Nimmt man an, das Gewicht eines Atoms Sauerstoff betrage 8, so wird ein At. Kalium wiegen 39,15, 1 At. Silber 108.

Sauerstoff. Kalium. Sauerstoff. Kalium.
100 : 489,92 = 8 : x = 39,15 etc.

§. 250. Die Ursache, *dafs sich nur gewisse Gewichte der Materien gegenseitig zu Verbindungen vereinigen, dafs sich ungleiche Gewichte derselben gegenseitig vertreten, dafs die Verbindung eines Körpers mit einem andern nicht in allen Verhältnissen erfolgt,* erklärt also diese Ansicht durch die Existenz von nicht weiter theilbaren Theilchen, deren Gewicht ungleich ist; es gibt keine Ansicht, welche sich mit gröfserer Wahrscheinlichkeit ihr an die Seite setzen läfst.

§. 251. Man wird leicht bemerken, dafs die Aequivalentenzahlen §. 227. die relativen Gewichte der Atome der Körper ausdrücken, in der Voraussetzung, dafs die Verbindungen, aus denen sie abgeleitet wurden, 1 Atom von jedem Körper enthalten. Wenn man nun diese Voraussetzung durch die Erfahrung prüft, so ergibt sich, dafs sie wohl für viele dieser Verbindungen, aber keineswegs richtig für alle ist.

§. 252. Nehmen wir in dem Folgenden an, *dafs Aequivalent und Atom gleichbedeutend ist,* so folgt aus den Gesetzen der atomistischen Theorie eine bestimmte Betrachtungsweise der Zusammensetzung vieler Körper, welche durch die folgenden Grundsätze anschaulich gemacht werden soll.

*1. Grundsatz. Eine Verbindung von 1 Aequivalent A mit ½ Aeq. B ist nicht möglich, denn die Atome sind keiner Theilung fähig.*

*2. Grundsatz. Wenn sich ein zusammengesetzter Körper mit einem andern zusammengesetzten Körper vereinigt, und beide Verbindungen enthalten ein Element gemeinschaftlich, so steht die Anzahl der Aequivalente dieses Elements in der einen Verbindung zu der Anzahl der Aequivalente des nämlichen Elements in der andern, in einem durch gerade Zahlen ausdrückbaren Verhältnifs.*

Beispiel zum 1. Grundsatz.

Eisen verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen. die niedrigste Verbindungsstufe enthält 339,21 Eisen auf 100 Sauerstoff. Die zweite 339,21 Eisen auf 150 Sauerstoff. Wenn man nun annimmt, dafs die erste Oxydationsstufe 1 Aeq. Eisen auf 1 Aeq. Sauerstoff enthält, so würde in der zweiten auf dieselbe Menge Eisen 1½ Aeq. Sauerstoff enthalten seyn. Diese Verbindungsweise ist nach der atomistischen Theorie nicht zulässig, um sie nun mit derselben in Einklang zu bringen mufs angenommen werden, dafs das Eisenoxyd 2 Aeq. Eisen auf 3 Aeq. Sauerstoff enthält, woraus wieder folgt, dafs die dem Eisenoxyd correspondirenden Chlor-, Brom- etc. Verbindungen 3 Aeq. Chlor, 3 Aeq. Brom enthalten. Ein weiterer Schlufs aus dieser Zusammensetzung des Eisenoxyds ist, dafs 1 Aeq., um ein neutrales Salz mit Schwefelsäure zu bilden, sich mit 3 Aeq. Schwefelsäure verbindet, denn es enthält 300, nämlich 3 Aeq. Sauerstoff. §. 235. (Manganoxyd.)

Beispiel zum 2. Grundsatz.

Nach §. 237. wird 1 Aeq. Kali durch eine Quantität Arseniksäure neutralisirt, welche 1 Aeq. Arsenik und 2½ Aeq. Sauerstoff enthält. Diese Verbindung ist unzulässig, denn in diesem Salz würde sich der Sauerstoff der Basis (die Anzahl der Atome des gemeinschaftlichen Elements) zu dem der Säure (zu der Anzahl der Atome des Sauerstoffs der Säure) verhalten wie 1 : 2½. Es mufs deshalb angenommen werden, dafs 1 Aeq. Arseniksäure aus 2 Aeq. Arsenik und 5 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt ist. Daraus folgt aber, dafs 1 Aeq. Arseniksäure sich mit 2 Aeq. Basis vereinigt.

Beispiel zum 1. und 2. Grundsatz.

Der Sauerstoff des Chromoxyds verhält sich bei gleichen Quantitäten Chrom zu dem Sauerstoff der Chromsäure wie 1 : 2, in den chromsauren Salzen verhält sich aber der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3; 1 Aeq. Chromsäure mufs mithin 3 Aeq. Sauerstoff enthalten und daraus folgt, dafs 1 Aeq. Chromoxyd aus 2 Aeq. Chrom und 3 Aeq. Sauerstoff zusammengesetzt ist.

Weitere Mittel um die Anzahl der Atome in manchen Körpern mit grofser Wahrscheinlichkeit festzusetzen gibt die Isomorphie und das Verhältnifs, in welchem sich die Körper ihrem Volumen nach im gasförmigen Zustande verbinden.

### *Gesetze der Verbindungsverhältnisse gasförmiger Körper.*

§. 253. 1) Wenn sich gasförmige Körper mit einander verbinden, so vereinigt sich 1 Volumen von einem mit 1 Vol., 2 Vol. oder mit 3 Vol. etc. eines andern Gases.

2) Das Volumen der Verbindung steht in einem einfachen Verhältnifs zu dem Volumen der Bestandtheile.

1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff, im Ganzen 3 Vol., geben 2 Vol. Wasserdampf.

1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Stickstoff, im Ganzen 3 Vol., geben 2 V. Stickoxydul.
1 — Stickstoff — 3 — Wasserstoff, 4 Vol., geben 2 Vol. Ammoniakgas.
1 — Schwefel — 6 — — 7 Vol., geben 6 Vol. Schwefelwasserstoff.
1 — Chlor — 1 — — 2 — — 2 — Chlorwasserstoff.

3) Wenn sich ein Gas mit einem andern in mehreren Verhältnissen verbindet, so stehen die Volumina dieser Gase in dem nämlichen einfachen Verhältnifs zu einander wie die Atomgewichte.

Z. B.

2 Vol. Stickstoff verbinden sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu Stickstoffoxydul.
2 — — — — — 2 — — — Stickstoffoxyd.
2 — — — — — 3 — — — Salpetriger Säure.
2 — — — — — 4 — — zu Untersalpetersäure.
2 — — — — — 5 — — zu Salpetersäure.

Man bemerkt, dafs bei Verbindung zweier Gase unter allen Umständen das Volumen der Verbindung entweder gleich ist dem Volumen der Bestandtheile, oder dafs es geringer ist, dafs mithin eine Verdichtung (Condensation) statt gefunden hat. Hieraus folgt:

§. 254. *Ein Volumen einer Verbindung enthält entweder ein Volumen von jedem seiner Bestandtheile, oder ein Multiplum, oder Submultiplum von einem oder mehreren der Bestandtheile.*

§. 255. Es ist augenscheinlich, dafs die Gesetze der Verbindungsverhältnisse gasförmiger Körper mit eben so grofser Genauigkeit, als durch die Wage, abgeleitet werden können aus dem Volumen, in welchem sie sich vereinigen, und in dieser Beziehung ist die Kenntnifs des specifischen Gewichts im Gaszustand, der einfachen und zusammengesetzten Körper, eins der wichtigsten Mittel, um die Zusammensetzung der Verbindungen, welche auf andern Wegen erschlossen wurden, einer strengen Prüfung zu unterwerfen. Um diese Anwendung anschaulich zu machen, folgen die specifischen Gewichte einiger Körper.

| *Einfache Gase.* | *Dichtigkeit gegen die von Luft = 1.* |
|---|---|
| 1. Sauerstoff | 1,10260. |
| 2. Wasserstoff | 0.06880. |
| 3. Stickstoff | 0,97600. |
| 4. Fluor | 1,28894. |
| 5. Chlor | 2,44033. |
| 6. Brom | 5,39337. |
| 7. Iod | 8,70111. |
| 8. Schwefel | 6,6480. |
| 9. Kohle | 0,84279. |
| 10. Bor | 0,74967. |
| 11. Kiesel | 1,01983. |
| 12. Phosphor | 4,3273. |
| 13. Arsenik | 10,362. |
| 14. Zinn | 8,10735. |
| 15. Titan | 3,34844. |
| 16. Quecksilber | 6,97848. |

§. 256. Die eben angeführten Zahlen drücken aus die ungleichen Gewichte von gleichen Raumtheilen dieser Körper im gasförmigen Zustand; man hat sich daran zu gewöhnen, die Zahlen, welche diese Gewichte ausdrücken, als gleichbedeutend mit 1 Volumen und umgekehrt 1 Volumen als gleichbedeutend mit dem specifischen Gewichte zu betrachten. (§. 29. u. 111.) Ihre Anwendung wird sich aus folgenden Sätzen ergeben, man hat darauf zu achten, dafs unter 1 Vol. Chlor eine Quantität Chlorgas zu verstehen ist, welche 2,44033 wiegt, unter 2 Vol. Chlor eine Quantität, welche 2 × 2,44033 wiegt.

1) Kennt man das specifische Gewicht der Gase und das Volumenverhältnifs, in dem sie sich vereinigen, so kennt man die Zusammensetzung der Verbindung.

2) Kennt man das Volumen der Bestandtheile und das der neuen Verbindung, so kennt man das specifische Gewicht der Verbindung.

3) Kennt man das specifische Gewicht einer Verbindung zweier Körper und das spec. Gewicht und das Volumen von einem der Bestandtheile, so kennt man die Zusammensetzung der Verbindung.

4) Kennt man das spec. Gewicht einer Verbindung und seine Zusammensetzung, so kennt man das Volumenverhältnifs, in welchem die Bestandtheile vereinigt sind.

Beispiele zu 1). 2 Vol. Wasserstoffgas vereinigen sich genau mit 1 Vol. Sauerstoffgas zu Wasser. Wenn nun zwei Raumtheile Wasserstoffgas
wiegen 2 × 0,06880 = 0,13760
so wiegt ein Raumtheil Sauerstoffgas 1,10260
und das von beiden gebildete Wasser wiegt 1,24020.

In 1,24020 Wasser sind dem Gewichte nach enthalten 0,13760 Wasserstoff und 1,10260 Sauerstoff, woraus sich leicht die procentische Zusammensetzung berechnen läfst.

1 Vol. Chlor = 2,44033 vereinigt sich mit
1 — Wasserstoff = 0,06880
zu 2,50913 Chlorwasserstoffsäure.

Beispiele zu 2). Das specifische Gewicht des Wasserdampfes ist 0,6202. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben nur 2 Vol. Wasserdampf, in 1 Vol. Wasserdampf ist mithin enthalten 1 Vol. Wasserstoffgas = 0,06880
½ — Sauerstoffgas = 0,55130
Berechnetes specifisches Gewicht, 1 Vol. Wasserdampf wiegt = 0,62010

Die Uebereinstimmung des aus dem spec. Gewichte der Bestandtheile berechneten spec. Gewichtes der Verbindung mit demjenigen, was durch den Versuch gefunden worden ist, zeigt, dafs der Wasserdampf oder das Wasser in der That die gefundene Zusammensetzung besitzt.

Das specifische Gewicht des salzsauren Gases ist 1,25456.
1 Vol. Chlor wiegt . . . . . = 2,44033 und
1 — Wasserstoff wiegt . . . . = 0,06880 geben
2 Vol. Chlorwasserstoff, welche zusammen wiegen 2,50913.

1 Vol. wiegt mithin $\frac{2,50913}{2}$ = 1,25456 = spec. Gewicht des chlorwasserstoffsauren Gases.

Beispiele zu 3). 1 Vol. kohlensaures Gas enthält ein Vol. Sauerstoffgas, das specifische Gewicht der Kohlensäure ist 1,5239
das spec. Gew. des Sauerstoffgases 1,1026
Letzteres von dem ersteren abgezogen gibt 0,4213
Diese 0,4213 Kohlenstoff sind mit 1,1026 Sauerstoffgas verbunden zu 1,5239 Kohlensäure.

Hier knüpft sich eine Bemerkung an. Kohlenstoff ist ein feuerbeständiger Körper, das spec. Gewicht seines Gases kann also nicht bestimmt werden. In der Kohlensäure ist aber der Kohlenstoff in dem Zustand eines Gases vorhanden, man weifs, dafs sich ein Volumen Sauerstoff verbindet mit 0,4213 Kohlenstoff, dieses Gewicht kann seyn 1 dem Volumen des Sauerstoffs gleiches oder nur ½ Vol. Kohlenstoffgas. Nimmt man an, es sey 1 Volumen, so besteht das kohlensaure Gas aus gleichen Volumen Sauerstoff und Kohlengas, condensirt auf die Hälfte; nimmt man an es sey nur ½ Vol., so mufs 1 Vol. Kohlenstoff 2 × 0,4213 wiegen, nämlich 0,8426 und die Kohlensäure wäre demnach zusammengesetzt aus

1 Vol. Sauerstoffgas
½ — Kohlenstoffgas
condensirt auf 1 — Kohlensäuregas.

1 Vol. Schwefelwasserstoffgas enthält 1 Vol. Wasserstoffgas, zieht man also von dem Gewicht eines Volumens Schwefelwasserstoffgas (von seinem spec. Gewicht) ab, das Gewicht eines gleichen Volumens Wasserstoffgas (sein spec. Gew.), so hat man den Schwefelgehalt des Gases.

1 Vol. Schwefelwasserstoffgas = 1,177
1 — Wasserstoffgas = 0,069
Schwefel 1,108.

In 1,177 Schwefelwasserstoffgas sind enthalten 0,069 Wasserstoffgas und 1,108 Schwefel, man kennt das Volumen des ersteren und will wissen, wie viel das Volumen des Schwefels betrage. Nach den angeführten Gesetzen mufs diese Quantität Schwefel entweder das Gewicht seyn von 1 Vol. Schwefel, oder es mufs ein Multiplum oder Submultiplum von diesem Volumen seyn. 1 Vol. Schwefel wiegt 6,6480 (d. h. sein spec. Gew. ist 6,6480), es ist augenscheinlich, dafs die Quantität Schwefel, welche in 1 Vol. Wasserstoff enthalten ist, weniger betrage als 1 Vol. Schwefel, wie viel mal weniger erfährt man, wenn das Gewicht eines Volumens Schwefels dividirt durch das Gewicht des in 1 Vol. Schwefelwasserstoff enthaltenen Schwefels $\frac{6,6480}{1,108} = 6$. In 1 Vol. Schwefelwasserstoff ist demnach enthalten 1 Vol. Wasserstoff und ⅙ Vol. Schwefel, oder in 6 Vol. sind enthalten 6 Vol. Wasserstoffgas = 6 × 0,069 = 0,414
und 1 — Schwefelgas 6,648
6 Vol. Schwefelwasserstoffgas wiegen 7,062
1 Vol. wiegt $\frac{7,062}{6}$ 1,177.

Beispiele zu 4). Das spec. Gewicht des Aldehyddampfes ist durch den Versuch gefunden worden zu (1 Vol. wiegt) 1,532. 100 Theile Aldehyd enthalten 55,024 Kohlenstoff, 8,983 Wasserstoff, 35,993 Sauerstoff. Man will das Volumenverhältnifs der Bestandtheile wissen; es wird also aufgesucht, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 1,532 Aldehyd d. h. in 1 Vol. enthalten ist.

100 Aldehyd enthalten { 55,024 Kohlenstoff, wieviel 1,532 : x = 0,84279 Kohlenstoffdampf
8,983 Wasserstoff — 1,532 : x = 0,13760 Wasserstoffgas
35,993 Sauerstoff — 1,532 : x = 0,55130 Sauerstoffgas
1,53169.

Man kennt nun das Gewicht eines Volumens Kohlenstoff, es ist 0,84279, ohne weitere Rechnung sieht man, dafs diese Zahl einmal in 1 Vol. Aldehyddampf enthalten ist. Das Gewicht eines Volumen Wasser-

stoffgas ist 0,06880, diese Zahl ist zweimal in 0,1376 und das Gewicht 1 Volumens Sauerstoff 1,10260 ist ½ mal in 0,55130 enthalten, 1 Vol. Aldehyddampf enthält mithin 1 Vol. Kohlenstoffgas
2 — Wasserstoffgas
½ — Sauerstoffgas.

Man wird leicht bemerken, dafs ein Fehler in der Analyse des Aldehyds oder in der Bestimmung des spec. Gewichts seines Dampfes diese Verhältnisse auf eine sehr bemerkbare Weise hätte ändern müssen, wären z. B. nur 50 pret. Kohlenstoff darin gefunden worden, so hätte man in 1 Vol. Aldehyddampf $^9/_{10}$ eines Vol. Kohlenstoffgas mit $^{11}/_{20}$ eines Volumens Sauerstoff, Volumenverhältnisse also, die sich gegen die Gesetze der Verbindungsverhältnisse der Gase nicht in geraden Zahlen ausdrücken lassen, woraus natürlich folgt, dafs die Analyse falsch gewesen wäre. Man sieht leicht, welchen hohen Werth die Kenntnifs von dem spec. Gewicht einer Verbindung für die Beurtheilung der Richtigkeit ihrer Zusammensetzung besitzt, namentlich bei allen Körpern, deren Atomgewicht unbekannt ist. Das folgende Beispiel wird diefs noch augenfälliger machen.

Das spec. Gewicht des Chloroforms ist 4,113, für seine Zusammensetzung hatte man gefunden 88,55 und 87,82, im Mittel also 88,12 Chlor und 11,67 Kohlenstoff: in 4,113 also

3,633 Chlor
0,480 Kohlenstoff
4,113 nämlich in 1 Volumen.

1 Vol. Chlor wiegt nun 2,44033 und 1 Vol. Kohlenstoff 0,84279
2,44033 verhält sich zu 3,633 = 1 Vol. : x Vol. = 1,488 Chlor
0,84279 — — — 0,480 = 1 Vol. : x — = 0,570 Vol. Kohlenstoff.

In dem Chloroform wären sonach enthalten 1,488 Vol. Chlor, verbunden mit 0,570 Kohlenstoffgas. In einem Vol. Chloroform kann aber, den Gesetzen §. 253. nach, nur enthalten seyn entweder ½ Vol. Kohlenstoffdampf, dessen Gewicht 0,42138, oder 1 Vol oder 2 Vol. Es ist gefunden worden 0,480 Kohlenstoff oder 0,570 Vol., also mehr als ein halbes Volumen Kohlengas und 3,633 Chlorgas oder 1,488 Vol. Chlorgas, also nicht 1½ Vol. Man bemerkt leicht, dafs die Nichtübereinstimmung des spec. Gewichts des Dampfs mit der angenommenen Zusammensetzung auf einen Fehler in der Analyse deutet, welcher sich dann auch in einer spätern Arbeit eines andern Chemikers herausgestellt hat.

### *Zusammenhang der Atomgewichte mit dem Volumen der Körper im Gaszustand.*

**§. 257.** Es ist (§. 85. Anmerk.) erwähnt worden, dafs die Zusammendrückbarkeit der festen und flüssigen Körper, ihre Elasticität und andere Eigenschaften Gründe für die Meinung sind, dafs ihre kleinsten Theile, die Atome sich nicht unmittelbar berühren, sondern in gewissen Entfernungen sich von einander befinden. Diese Entfernung wird gröfser, wenn der Körper erwärmt wird, sie wird kleiner, wenn man ihn einem gewissen Drucke aussetzt. Die festen und flüssigen Körper dehnen sich durch Wärme ungleich aus, die Verminderung ihres Volumens durch gleichen Druck ist ebenfalls sehr verschieden, man hat daraus den Schlufs gezogen, dafs die Entfernung der Atome der festen und flüssigen Körper ungleich sey. Bei den gasförmigen Körpern bemerkt man diese Abweichungen nicht, alle Gase werden durch dieselbe Wärmemenge um gleichviel ausgedehnt, ihr Volumen nimmt unter gleichem Druck um gleichviel ab oder zu, man hat daraus ge-

schlossen, dafs ihre Constitution vollkommen gleich sey, dafs die Atome der Gasarten in gleichen Entfernungen von einander sich befinden. Hieraus folgt von selbst, *dafs zwei Gase bei gleichem Volumen eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten.* Wenn dieser Satz als wahr angenommen wird, so drücken die für Wasserstoff, Stickstoff und einige andere Körper gefundenen Aequivalentenzahlen nicht das relative Gewicht der Atome derselben aus.

Es verbinden sich nämlich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff.

| Wasser | stoff | | Sauer | stoff. |
|---|---|---|---|---|

§. 258. Es ist klar, dafs wenn die Gase von gleichem Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten, dafs 2 oder 3 Vol. eines Gases entsprechen müssen einer doppelten oder dreifachen Anzahl von Atomen desselben. In dem Wasser sind nun dem Gewicht nach enthalten auf 100 Sauerstoff 12,479 Wasserstoff, das Volumen des Wasserstoffs beträgt als Gas genau doppelt so viel als das Volumen des Sauerstoffgases, woraus hervorgeht, dafs die 12,479 Wasserstoff ausdrücken das Gewicht von 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom wird also wiegen $\frac{12,479}{2} = 6,239$.

§. 259. Die specifischen Gewichte der Gase sind die relativen Gewichte derselben bei gleichem Volumen, woraus folgt, dafs, obigen Satz als wahr angenommen, die wahren Atomgewichte der Körper proportional seyn müfsten ihren specifischen Gewichten im Gaszustand.

§. 260. Die §. 255. angeführten specifischen Gewichte beziehen sich auf das Gewicht eines gleichen Volumens atmosphärischer Luft, welches bei ihrer Ausmittelung als Einheit angenommen wurde (s. Best. des spec. Gew. d. Gasarten), wenn man alle diese Zahlen durch 1,1026 dividirt, also durch das Gewicht eines Volumens Sauerstoff, so erhält man die Gewichte von gleichen Raumtheilen dieser Körper, das Gewicht eines Volumens Sauerstoff als Einheit gesetzt.

| *Einfache Gase.* | *Dichtigkeit gegen die von Sauerstoff = 1 oder Atomgewichte.* |
|---|---|
| 1. Sauerstoff . . . | 1,00000. |
| 2. Wasserstoff . . | 0,062398. |
| 3. Stickstoff . . . | 0,88518. |
| 4. Fluor . . . | 1,16900. |
| 5. Chlor . . . | 2,21325. |
| 6. Brom . . . | 4,89150. |
| 7. Iod . . . . | 7,89145. |
| 8. Schwefel . . . | 6,034957. |
| 9. Kohle . . . | 0,76437. |

| *Einfache Gase.* | *Dichtigkeit gegen die von Sauerstoff = 1 oder Atomgewichte.* |
|---|---|
| 10. Bor | 0,67991. |
| 11. Kiesel | 0,92493. |
| 12. Phosphor | 3,92310. |
| 13. Arsenik | 9,40084. |
| 14. Zinn | 7,35294. |
| 15. Titan | 3,03686. |
| 16. Quecksilber | 6,32911. |

Nach §. 257. u. 258. müssen nun diese Gewichte ausdrücken die Atomgewichte der Substanzen. Vergleicht man nun mit diesen Zahlen die Aequivalentenzahlen dieser Körper, so ergibt sich, dafs sie von einander verschieden sind. 1 Aequivalent Chlor (diejenige Quantität, welche 100 Sauerstoff, 201,17 Schwefel etc. vertritt) wiegt 442,65, 1 Atom Chlor nach der Volumentheorie wiegt 221,33, dasselbe gilt für Wasserstoff, Stickstoff, Iod und Brom.

Um also in einer Verbindung 1 Atom Sauerstoff zu vertreten, müssen 2 At. Wasserstoff, 2 At. Chlor etc. nach der Volumentheorie genommen werden.

§. 261. Bis zur neuesten Zeit wurde von vielen Chemikern die in §. 259. erwähnte Voraussetzung, dafs nämlich Volum und Atom gleichbedeutend sey, oder was das nämliche ist, dafs die specifischen Gewichte gasförmiger einfacher Körper ihren Atomgewichten proportional seyen, als Gesetz angenommen, und die Zahlen, welche die Aequivalente ausdrücken, demnach in eine andere Form gebracht. Die Ausmittlung der specifischen Gewichte des Schwefel-, Phosphor- und Arsenikdampfes beweisen aber, dafs wenn es auch für gewisse Gruppen von Gasen als richtig gelten darf, es dennoch bei andern als entschieden falsch betrachtet werden mufs. Diefs heifst mit andern Worten, dafs wir über die Constitution der Gase keine richtige Vorstellung haben, und von der Volumtheorie ausgehend, die Aequivalentenzahlen nicht ändern dürfen.

Nach dem Schwefelgehalt eines Aequivalents Schwefelsäure ist das Aequivalent des Schwefels 201,17, nach der Volumtheorie hingegen wiegt 1 Atom Schwefel 603,49 (Sauerstoff = 100); hieraus würde folgen, dafs in 1 Aeq. Schwefelsäure enthalten ist ⅓ Atom Schwefel, verbunden mit 3 Atom Sauerstoff, oder 1 At. Schwefel und 9 At. Sauerstoff, in der Unterschwefelsäure 2 Atome Schwefel und 15 At. Sauerstoff. Mit einer der Gewifsheit nahen Wahrscheinlichkeit wissen wir aber aus dem Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zu dem Sauerstoff der Säure, welche darin neutralisirt wird, dafs diese Verhältnisse falsch sind. Die Untheilbarkeit der Atome, d. h. die Basis der Atomtheorie als richtig angenommen, entbehren die Schlüsse der Volumtheorie jeder Art von Begründung.

Die Volumtheorie bietet einige Bequemlichkeit in Beziehung auf die Beurtheilung der Zusammensetzung derjenigen Verbindungen, die gasförmig sind, oder die sich in gasförmigen Zustand versetzen lassen; das spec. Gewicht derselben ist die Summe der spec. Gewichte der Bestandtheile in

einem Volumen, und das Verhältnifs der Volumina der Bestandtheile drückt genau die relative Anzahl der Atome in der Verbindung aus.

*Zusammenhang der äufseren Form mit der chemischen Zusammensetzung.* (*Isomorphie.*)

§. 262. In vielen chemischen Verbindungen kann ein Bestandtheil theilweise oder ganz hinweggenommen, und theilweise oder ganz vertreten werden durch andere Körper, ohne dafs die äufsere Form der Verbindung, ihr Wassergehalt, wenn sie Krystallwasser enthält, sich ändert.

§. 263. Man nennt nun *isomorphe* (von ισος gleich und μοgφή Form) Substanzen diejenigen Körper oder Verbindungen, welche fähig sind, sich gegenseitig in einer Verbindung zu vertreten, ohne dafs die Form dadurch verändert wird.

Nicht alle Bestandtheile von Verbindungen sind übrigens isomorph, wenn die Verbindungen gleiche Form besitzen, und nicht alle auf ähnliche Weise zusammengesetzte Verbindungen besitzen gleiche Form.

§. 264. Von den bis jetzt beobachteten Gruppen isomorpher Substanzen sind hier die wichtigsten aufgeführt:

I. Gruppe.

Silber.
Gold.

II.

Arsenige Säure (dimorphe).
Antimonoxyd.

III.

Thonerde.
Eisenoxyd.
Chromoxyd.
Manganoxyd.

IV.

Phosphorsäure.
Arseniksäure.

V.

Schwefelsäure.
Selensäure.
Chromsäure.
Mangansäure.

VI.

Uebermangansäure.
Ueberchlorsäure.

VII.

Salze von Kali.
Salze von Ammoniak mit 1 Aeq. Wasser.

VIII.

Silberoxyd.
Natriumoxyd.

IX.

Baryt.
Strontian.
Kalk (im Arragonit).
Bleioxyd.

X.

Kalk.
Magnesia.
Eisenoxydul.
Manganoxydul.
Zinkoxyd.
Nickeloxyd.
Kobaltoxyd.
Kupferoxyd.
Bleioxyd (im Plumbocalcit).

Die Phosphorsäure und Arseniksäure enthalten 2 Atome Radikal auf 5 At. Sauerstoff.

Jedes phosphorsaure Salz hat ein correspondirendes arseniksaures mit derselben Anzahl von Atomen Basis, Säure und Wasser. Eine gleiche Aehnlichkeit in der Zusammensetzung und der äufsern Form wie bei den phosphor- und arseniksauren Salzen findet man in den andern Gruppen nicht wieder, bei allen zeigen sich Abweichungen, welche bis jetzt nicht erklärt sind. Die neutralen schwefelsauren, selensauren, chromsauren und mangansauren Salze besitzen dieselbe Form und Zusammensetzung; in dieser Gruppe stehen sich Schwefelsäure und Selensäure näher als Schwefelsäure und Chromsäure. Die correspondirenden Salze der Schwefelsäure und Selensäure lassen sich durch das Auge nicht von einander unterscheiden; selensaures Natron und Glaubersalz, selensaures Kupferoxyd und Kupfervitriol etc. besitzen vollkommen gleiche Eigenschaften. Alle genannten Säuren dieser Gruppen enthalten 1 At. Radikal auf 3 At. Sauerstoff. Neutrales chromsaures und schwefelsaures Kali haben dieselbe Krystallform; die Form des sauren schwefelsauren Kalis ist aber eine andere, als die des sauren chromsauren Kalis, das letztere ist ein wasserfreies Salz, das erstere enthält 1 At. Wasser.

Die Doppelsalze von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Chromoxyd mit Schwefelsäure und Kali haben die nämliche Form und denselben Krystallwassergehalt.

Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Bleioxyd sind wasserfreie Salze, die Krystallform beider ist vollkommen dieselbe und sie sind in ihren übrigen Eigenschaften so ähnlich, dafs sie nicht von einander unterschieden werden können, salpetersaurer Strontian krystallisirt in zwei Formen, die eine ist vollkommen die nämliche, wie die des salpetersauren Baryts und Bleioxyds, in der andern enthält das Salz 5 At. Wasser.

Kalisalze sind isomorph mit den correspondirenden Ammoniaksalzen, die letztern enthalten neben Ammoniak noch 1 At. Wasser, welches ohne Zersetzung dem Salze nicht entzogen werden kann; man mufs daraus schliefsen, dafs es darin nicht in der Form von Krystallwasser enthalten ist.

Gleichheit der Form ist bei den isomorphen Substanzen sehr häufig begleitet von einer Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften. Phosphor und Arsenik, Schwefel und Selen, stehen sich gegenseitig in ihren Eigenschaften und Verbindungen näher als irgend einem andern Elemente.

Isomorphe Substanzen, wenn ihre Löslichkeit nicht sehr ungleich ist, wie die des überchlorsauren und übermangansauren Kalis, krystallisiren in allen Verhältnissen miteinander, in der Art, dafs eine Trennung derselben durch Krystallisation in den meisten Fällen sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist; von zwei isomorphen Materien, wenn sie in einer und derselben Auflösung vorhanden sind, wird durch gewöhnliche Reagentien oft die eine nicht angezeigt, wenn von der andern ein grofser Ueberschufs zugegen ist; bei Gegenwart von viel Bittererdesalz wird Kalk aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak nicht niedergeschlagen, und Manganoxydul kann durch dasselbe Salz von Kalk nicht gereinigt werden. (*Turner.*)

§. 265. Wenn man versucht, sich ein klares Bild von der Ursache zu entwerfen, dafs zwei Körper eine gleiche Form besitzen, dafs die nämlichen zwei Körper Verbindungen eingehen von ähnlicher Zusammensetzung, Verbindungen, die ebenfalls gleiche Form besitzen, so scheint nichts übrig zu bleiben, als sie in der gleichen Form ihrer kleinsten Theile und in der ähnlichen Lagerung zu suchen, welche sie in ihren Verbindungen annehmen. Diefs führt, wie sich von selbst ergibt, auf die wirkliche Existenz von Atomen und kann als Beweis betrachtet werden, dafs die atomistische Theorie etwas mehr ist als eine Vorstellung, aufgestellt, um uns eine Reihe von Erscheinungen zu versinnlichen.

§. 266. Wir betrachten in diesem Werke den Zusammenhang der äufseren Form mit der chemischen Zusammensetzung als den sichersten Führer, um uns über die chemische Constitution der Verbindungen zu unterrichten und betrachten als die Basis der Beurtheilung der Anzahl der Atome in einer Verbindung die folgenden beiden Sätze:

§. 267. *Zwei Elemente von gleicher Form bilden Zusammensetzungen von gleicher Form, wenn diese eine gleiche Anzahl Atome auf dieselbe Weise geordnet enthalten.*

§. 268. *Eine Verbindung, welche mit einer oder mehreren andern isomorph ist, besitzt eine ähnliche Zusammensetzung und enthält die gleiche Anzahl von Atomen an Bestandtheilen.*

Das Alumium besitzt nur eine Oxydationsstufe, man hat mithin keinen einzigen Anhaltpunkt, um zu unterscheiden, wie viel Atome Sauerstoff es aufnimmt, um Thonerde zu bilden. Man schliefst nun daraus, dafs sie isomorph ist mit Eisenoxyd und Chromoxyd, über deren Zusammensetzung man nach §. 252. nicht zweifelhaft seyn kann, dafs die Thonerde, so wie diese, 2 At. Radikal auf 3 At. Sauerstoff enthält. Nach §. 227. hat man diejenige Quantität Radikal, welche sich mit 100 Sauerstoff verbindet, ein Aequivalent genannt, 100 Sauerstoff verbinden sich nun mit 114,11 Alumium, es ist klar, dafs sich 300 Sauerstoff (3 Atome) verbinden mit 342,33 Alumium, und wenn diefs das Gewicht ist von 2 At. Alumium, so entspricht 1 Atom $\frac{342,33}{2} = 171,17$.

Ueberchlorsäure ist isomorph mit Uebermangansäure, die letztere enthält 2 At. Radikal und 7 At. Sauerstoff; schliefst man von der Isomorphie auf die Zusammensetzung, so mufs die Chlorsäure ebenfalls 2 At. Radikal enthalten. Nach §. 234. hat man diejenige Quantität Chlor, welche in 1 Aequivalent Säure enthalten ist, 1 Aequivalent genannt, in 1 Aeq. Ueberchlorsäure sind nun 442,65 Chlor, entsprechen diese 2 Atome, so wiegt 1 At. $\frac{442,65}{2} = 221,32$. Mit 221,32 Chlor verbinden sich nun 6,23978 Wasserstoff zu Salzsäure. Wenn nun diejenige Quantität Wasserstoff, welche sich mit 221,32 Chlor vereinigt, ebenfalls das Gewicht von 1 At. ausdrückt, so mufs 1 At. Wasserstoff 6,23978 wiegen, und das Wasser aus 2 At Wasserstoff $2 \times 6,23978$ und 1 Atom Sauerstoff (100) zusammengesetzt seyn. (Diefs ist der nämliche Schlufs, zu welchem die Vergleichung der Volumen führt, in welchen sich beide Körper miteinander verbinden. Man erhält zuweilen bei der Darstellung des übermangansauren Kalis ein Salz vollkommen von der Form des gewöhnlichen chlorsauren Kalis; dieses mangansaure Salz enthält 2 At. Mangan, 5 At. Sauerstoff und 1 At. Kali, und von dem entsprechenden chlorsauren Salze weifs man, dafs es die nämliche Anzahl von Atomen an Bestandtheilen enthält. Aus der gegenseitigen Vertretung von Chrom- und Schwefelsäure mufs ferner geschlossen werden, dafs die letztere nicht ⅓ Atom, sondern 1 Atom Schwefel enthält.

§. 269. Wenn die §. 227. angeführten Aequivalentenzahlen nach den Regeln, zu welchen die Isomorphie nach dem Vorhergehenden führt, berichtigt werden, so erhält man für die Atomgewichte der einfachen Körper folgende Zahlen:

| *Einfache Körper.* | *Formel.* | *Atomgewicht.* |
|---|---|---|
| Sauerstoff | O | 100,00. |
| Alumium | Al | 171,17. |

| | | |
|---|---|---|
| Antimon | Sb | 806,45. |
| Arsenik | As | 470,04. |
| Barium | Ba | 856,88. |
| Blei | Pb | 1294,50. |
| Boron | B | 136,20. |
| Brom | Br | 489,15. |
| Cadmium | Cd | 696,77. |
| Calcium | Ca | 256,02. |
| Cerium | Ce | 574,70. |
| Chlor | Cl | 221,33. |
| Chrom | Cr | 351,82. |
| Eisen | Fe | 339,21. |
| Fluor | F | 116,90. |
| Glycium | G | 331,26. |
| Gold | Au | 1243,01. |
| Iod | I | 789,75. |
| Iridium | Ir | 1233,50. |
| Kalium | K | 489,92. |
| Kobalt | Co | 368,99. |
| Kohlenstoff | C | 76,44. |
| Kupfer | Cu | 395,70. |
| Lithium | L | 80,33. |
| Magnium | Mg | 158,35. |
| Mangan | Mn | 345,89. |
| Molybdän | Mo | 598,52. |
| Natrium | Na | 290,90. |
| Nickel | Ni | 369,68. |
| Osmium | Os | 1244,49. |
| Palladium | Pd | 665,90. |
| Phosphor | P | 196,14. |
| Platin | Pt | 1233,50. |
| Quecksilber | Hg | 1265,82. |
| Rhodium | R | 651,39. |
| Scheel | W | 1183,00. |
| Schwefel | S | 201,17. |
| Selen | Se | 494,58. |
| Silber | Ag | 1351,61. |
| Silicium | Si | 277,31. |
| Stickstoff | N | 88,52. |
| Strontium | Sr | 547,29. |
| Tantal | Ta | 1153,72. |
| Tellur | Te | 801,76. |
| Thorium | Th | 744,90. |
| Titan | Ti | 303,66. |
| Uran | U | 2711,36. |
| Vanadin | V | 856,89. |
| Wasserstoff | H | 623,98. |
| Wismuth | Bi | 866,92. |
| Yttrium | Y | 402,51. |

| | | |
|---|---|---|
| Zink | Zn | 403,23. |
| Zinn | Sn | 735,29. |
| Zirkonium | Zr | 420,20. |

§. 270. Diese Zahlen sind bei der Angabe der Zusammensetzung aller in diesem Werke enthaltenen Verbindungen zu Grunde gelegt.

§. 271. Die wichtige Entdeckung der isomorphen Verhältnisse krystallisirter Körper und die Feststellung der Ursachen, wodurch sie bedingt werden, gehört *Gay-Lussac* an (Annales de chimie et de phys. T. II. p. 178.). Diese Gesetze haben durch *Mitscherlich* einen grofsen Umfang erhalten und aus seinen Arbeiten sind die S. 75. angeführten Gruppen hervorgegangen.

Abweichungen von den Gesetzen der Isomorphie lassen sich erklären aus der Ursache, dafs manche zusammengesetzte Körper (arsenige Säure, kohlensaurer Kalk etc.), und auch Schwefel in zweierlei Formen krystallisiren, die sich nicht aufeinander zurückführen lassen.

## *Gebrauch und Anwendung der Atomgewichte.*

### *Formeln.*

§. 272. Wir bedienen uns der Atomzahlen, um auf eine kurze, leichte und verständliche Weise die Zusammensetzung der Körper auszudrücken; es würde eine unmögliche Aufgabe seyn, die Zahlen, welche die procentische Zusammensetzung der Verbindungen ausdrücken, im Gedächtnisse zurückzubehalten, man erinnert sich aber mit der gröfsten Leichtigkeit an die einfachen Verhältnisse, in welchen sich die Körper ihren Atomgewichten nach verbinden, und indem wir das Eisenoxyd als eine Verbindung von 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff bezeichnen, bedarf es nur eines Blickes auf die obige Tafel und einer einfachen Addition, um dieses Verhältnifs in Zahlen zu haben.

In Beziehung auf die Anwendung der Aequivalentenzahlen hat man Folgendes zu beachten:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Aequivalent | Antimon | ist | gleich | 2 | Atomen | Antimon. |
| 1 | — | Boron | — | — | 2 | — | Boron. |
| 1 | — | Brom | — | — | 2 | — | Brom. |
| 1 | — | Chlor | — | — | 2 | — | Chlor. |
| 1 | — | Fluor | — | — | 2 | — | Fluor. |
| 1 | — | Gold | — | — | 2 | — | Gold. |
| 1 | — | Iod | — | — | 2 | — | Iod. |
| 1 | — | Quecksilber | — | — | 2 | — | Quecksilber. |
| 1 | — | Stickstoff | — | — | 2 | — | Stickstoff. |
| 1 | — | Wasserstoff | — | — | 2 | — | Wasserstoff. |

| | |
|---|---|
| $\frac{3 \text{ Aeq. Aluminium}}{2}$ | ist gleich 1 Atom Aluminium. §. 268. |
| $\frac{3 \text{ Aeq. Beryllium}}{2}$ | — — 1 — Beryllium. |
| $\frac{3 \text{ Aeq. Zirkonium}}{2}$ | — — 1 — Zirkonium. |

2 At. Kohlenstoff nach *Dumas* sind gleich 1 At. Kohlenstoff nach *Berzelius*.
2 At. Boron nach *Dumas* sind gleich 1 At. Boron nach —
2 — Silicium — — — — 1 — Silicium — —
2 — Quecksilber — — — — 1 — Quecksilber —

§. 273. Dem Namen eines jeden Elementes in obiger Tabelle ist der Anfangsbuchstabe seines lateinischen Namens beigefügt, dieser Buchstaben bedienen wir uns von jetzt als eine Abkürzung der Namen und als Symbole für die Atomgewichte, wir drücken in der Darstellung der Zusammensetzung einer Verbindung, durch diese Symbole, die Gewichtsverhältnisse der Elemente, und durch ihre Stellung die Art aus, wie wir sie uns vereinigt denken, ganz in der Weise, wie man die algebraischen Zeichen anwendet. Mit O bezeichnen wir also 1 At. Sauerstoff und eine Gewichtsmenge = 100, mit S, 1 At. Schwefel und eine Gewichtsmenge Schwefel = 201,17 etc. etc.

§. 274. Verbindungen mehrerer Atome eines Körpers mit einem oder mehreren Atomen eines andern bezeichnen wir, indem wir die Zahl derselben in der Verbindung dem Symbol des Körpers unten anhängen, 2 At. Schwefel also mit $S_2$ $SO_3$ ist 1 At. Schwefelsäure, $KO$ = 1 At. Kali, $SO_3$, $KO$ oder $SO_3 . KO$, oder $SO_3 + KO$ drückt aus 1 At. schwefelsaures Kali. $SO_3$, $KO + 3\ SO_3$, $Al_2\ O_3$ ist die Formel für wasserfreien Alaun.

§. 275. Als Vereinfachung der Formeln hat *Berzelius* zur Bezeichnung von zwei Atomen eines Elements, anstatt die Zahl 2 ihrem Symbole vorzusetzen oder anzuhängen, vorgezogen, den Buchstaben, der es repräsentirt, zu durchstreichen in der Art, dafs z. B. F oder Ħ oder Ȼl bedeutet 2 At. Fluor $F_2$, 2 At. Wasserstoff $H_2$, 2 At. Chlor $Cl_2$. Wir bedienen uns dieser Bezeichnungsweise nicht.

§. 276. Zur Bezeichnung der Atome des Sauerstoffs in einer Verbindung bedient sich *Berzelius* Punkte über den Symbolen, jeder Punkt bedeutet 1 At. Sauerstoff. $\dddot{S}$ bedeutet also $SO_3$. Für Bezeichnung der Anzahl der Atome des Schwefels wählte *Berzelius* das Zeichen des Beistrichs, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$ bedeutet mithin eine Verbindung von 2 At. Arsenik mit 3 At. Schwefel.

Unter den zusammengesetzten Körpern bedient man sich noch für die organischen Basen und Säuren besonderer Bezeichnungen, diese Zeichen sind für die erstern die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen mit einem +, für die Säuren die Anfangsbuchstaben mit dem Zeichen –, beide über denselben. $\overset{+}{S}$ bezeichnet 1 At. Strychnin, $\overline{T}$ bedeutet 1 At. Weinsäure.

Die Beispiele von Zersetzungen chemischer Verbindungen, welche Seite 59 — 64. gegeben sind, sollen, um den Gebrauch der chemischen Formeln anschaulich zu machen, in chemischen Symbolen ausgedrückt werden. Man wird daraus entnehmen, wie unbedeutend die Schwierigkeiten sind, die sich dem Anfänger entgegenstellen, wenn er sich mit der Bedeutung und dem Gebrauch dieser Formeln bekannt machen will; man wird ferner daraus den ungemeinen Nutzen ersehen, den sie in der Darstellung von verwickelten Zersetzungen gewähren; es würde unmöglich seyn, viele chemische Prozesse in Worten so klar zu geben, als wie diefs durch eine chemische Formel geschehen kann.

Bei diesen Formeln ist wiederholt zu beachten, dafs die S. 59 — 64. gebrauchten Aequivalentenzahlen nach der atomistischen Theorie verändert sind. (§. 252.)

Formel der Unterschwefelsäure $S_2\ O_5$; der Arseniksäure $As_2\ O_5$; Benzoesäure $C_{14}\ H_{10}\ O_3$; Chloral $C_4\ H_2\ O_2\ Cl_6$; Schwefelkalium $K\ S$; Kaliumoxyd (Kali) $K\ O$; phosphorige Säure $P_2\ O_3$; Phosphorchlorür $P_2\ Cl_6$.

Kali und Salzsäure geben Chlorkalium und Wasser.

$$KO + Cl_2\ H_2 = K\ Cl_2 + H_2\ O$$

Essigsaures Kali und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Kali und Essigsäurehydrat.

$$\overline{A},\ KO + SO_3,\ aq. = SO_3,\ KO + \overline{A},\ aq.$$

Kupferoxydul und Salzsäure geben Kupferchlorür und Wasser.

$$Cu_2\ O + Cl_2\ H_2 = Cu_2\ Cl_2 + H_2\ O$$

Bariumhyperoxyd mit Salzsäure gibt Wasserstoffhyperoxyd und Chlorbarium.

$$Ba\ O_2 + Cl_2\ H_2 = Ba\ Cl_2 + H_2\ O_2\ (2\ HO)$$

Fünffach Schwefelkalium und Chlorsilber gibt Schwefelsilber, Chlorkalium und Schwefel.

$$KS_5 + Cl_2\ Ag = Ag\ S + Cl_2\ K + 4\ S$$

Phosphorsäure und Salzsäure gibt Phosphorchlorid und Wasser.

$$P_2\ O_5 + 5\ Cl_2\ H_2 = P_2\ Cl_{10} + 5\ H_2\ O$$

Eisenchlorür und Zinnoxyd gibt Eisenoxyd und Zinnchlorür.

$$2\ Cl_2\ Fe + Sn_2\ O_3 = Fe_2\ O_3 + 2\ Cl_2\ Sn$$

Mangansuperoxyd und Salzsäure gibt Manganchlorür, Wasser und freies Chlor.

$$Mn\ O_2 + 2\ Cl_2\ H_2 = Cl_2\ Mn + 2\ H_2\ O + Cl_2$$

Arseniksäure mit Salzsäure gibt Arsenikchlorür, Wasser und freies Chlor.

$$As_2\ O_5 + 5\ Cl_2\ H_2 = As_2\ Cl_6 + 5\ H_2\ O + 2\ Cl_2$$

Bei Gegenwart von Cyankalium zerlegt sich Kobaldoxydul mit Cyanwasserstoff in Kohlencyanid, Wasser und freien Wasserstoff.

$$2\ Co\ O + 3\ Cy_2\ H_2 = Co_2\ Cy_6 + 2\ H_2\ O + H_2$$

Weinsäure zerlegt sich bei 200° etc. in Wasser, Kleesäure und Essigsäure.

$$2\ C_4\ H_4\ O_5 = C_4\ H_6\ O_3 + 2\ C_2\ O_3 + H_2\ O$$

Meconsäure zerlegt sich bei Einwirkung der Wärme in Kohlensäure und Metameconsäure.

$$2\ C_7\ H_4\ O_7 = 2\ C\ O_2 + C_{12}\ H_8\ O_{10}$$

Zucker mit übermangansaurem Kali erwärmt, zerlegt sich in neutrales kleesaures Kali, Manganhyperoxyd und Wasser.

$$C_6\ H_{10}\ O_5 + 3\ Mn_2\ O_7\ KO = 3\ C_2\ O_3\ KO + 6\ Mn\ O_2 + 5\ H_2\ O$$

§. 277. Man unterscheidet bei der Darstellung der Zusammensetzung von Verbindungen *empirische* Formeln von *rationellen* Formeln. Die ersteren drücken die procentische Zusammensetzung der Verbindung in Atomgewichten aus, sie sind der Ausdruck der Analyse des Körpers. Die *rationellen* Formeln drücken die theoretische Ansicht aus, nach welcher man sich die Bestandtheile in der Verbindung vereinigt denkt. Die Formel $S\,K\,O_4$ ist die empirische Formel des schwefelsauren Kali's, $SO_3$ , $K\,O$, oder $S\,O_3 + K\,O$, oder $S\,O_2$, $K\,O$ ist die rationelle Formel; die letztere drückt aus, dafs von den 4 At. Sauerstoff, 3 At. mit 1 At. Schwefel zu Schwefelsäure und 1 At. mit 1 At. Kalium zu Kaliumoxyd vereinigt ist. $C_4\ H_{12}\ O_2$ ist die empirische Formel für den Alkohol, $C_4\ H_{10}\ O$ + aq. ($H_2\ O$) ist seine rationelle Formel, sie drückt aus, dafs der Alkohol das Hydrat des Aethers ist.

*Isomerische Verbindungen.*

§. 278. Es galt früher für ein Axiom, dafs die nämlichen Elemente in demselben Gewichtsverhältnifs miteinander verbunden unter allen Umständen eine Verbindung von gleichen Eigenschaften bilden müssen. Aus den Grundsätzen der atomistischen Theorie folgt aber von selbst, dafs die Eigenschaften der Verbindungen abhängig seyn müssen von der Ordnung, in welcher die Atome mit einander vereinigt sind, mithin die procentische Zusammensetzung die chemischen Eigenschaften nicht bedingen kann. Die Entdeckung einer grofsen Anzahl von Körpern von den verschiedensten Eigenschaften und gleicher procentischer Zusammensetzung ist eine neue Stütze der atomistischen Theorie in der neueren Zeit geworden.

§. 279. Man nennt diese Klasse von Körpern isomerische Verbindungen von ισος *gleich* und μερος *Theil*, man sagt, Knallsäure ist isomerisch mit Cyansäure, man drückt, wie oben bemerkt, damit aus, dafs beide gleiche procentische Zumensetzung und ungleiche Eigenschaften haben.

Bei manchen isomerischen Verbindungen kennt man die Art und Weise, wie die Elemente mit einander vereinigt sind, z. B.

| | Aether. | | Essigsäure. | Empirische Formel. |
|---|---|---|---|---|
| Essigäther | $= C_4\ H_{10}\ O$ | + | $C_4\ H_6\ O_3$ | $= C_8\ H_{16}\ O_4$ |
| Aldehyd | $= C_4\ H_6\ O$ | + | $H_2\ O$ | $= C_4\ H_8\ O_2$ |

Man sieht leicht, dafs die empirischen Formeln des Essigäthers und Aldehyds die nämliche procentische Zusammensetzung geben, aber nach der ersteren ist das Atomgewicht doppelt so grofs als nach der andern.

§. 280. Verbindungen dieser Art, in welchen die procentische Zusammensetzung gleich, das Atomgewicht aber verschieden ist, nennt *Berzelius polymerische* Körper.

§. 281. Zwei isomerische Verbindungen, deren Atomgewicht gleich, aber deren rationelle Formel verschieden ist, nennt *Berzelius metamerische.*

§. 282. Zwei Verbindungen von gleichem Atomgewicht und gleicher Zusammensetzung, deren Constitution (die Art, wie die Atome geordnet sind) unbekannt ist, bezeichnet *Berzelius* mit dem einfachen Ausdruck *isomerisch;* es ist nun klar, dafs, wenn die Fortschritte der Wissenschaft uns Aufschlufs geben über ihre Constitution, man diese Klasse von Verbindungen zu den *metamerischen* rechnen wird.

§. 283. Manche chemische Verbindungen erleiden durch die Einwirkung der Wärme eine Veränderung in ihren chemischen Eigenschaften, welche sich nicht auf ihre Zusammensetzung erstreckt, z. B. Phosphorsäure auf einen gewissen Punkt erhitzt, gibt eine neue Säure von andrer Sättigungscapacität (siehe später), sie bildet Salze, deren Form, Zusammensetzung und Eigenschaften durchaus verschieden sind von denen der gewöhnlichen phosphorsauren Salze; diese neue Säure und ihre Salze können wieder einen Wechsel rückwärts in die Säure und die Salze erfahren, aus denen sie entstanden sind; auf eine ähnliche Art verhalt sich *Weinsteinsäure, Chromoxyd* und mehrere andere Verbindungen. Man hat diese Klasse von Körpern zu den isomerischen gerechnet, allein mit Unrecht. Bei den isomerischen Körpern hat man den Grund der Verschiedenheit in der Ordnung zu suchen, in welcher die Atome der Elemente mit einander verbunden sind; bei der Klasse von Körpern, zu welcher Phosphorsäure gehört, kann dieser Grund nicht geltend gemacht werden, die neuen chemischen Eigenschaften, die sie annehmen, sind wechselnd, sie werden bedingt durch eine vorübergehende Ursache; es ist hier eine ungleiche Innigkeit der Verbindung der Elemente, *bei derselben Ordnung der Elemente,* als die Ursache zu betrachten.

## *Katalytische Körper.*

§. 284. Zersetzungen chemischer Verbindungen gehen gewöhnlich nur bei Einwirkung anderer Körper vor sich, in der Art, dafs der einwirkende Körper, durch Verbindung mit einem Bestandtheil des zu zersetzenden, eine neue Zusammensetzung bildet.

§. 285. Die Beobachtung, dafs eine gewisse Klasse von Zusammensetzungen, bei Berührung miteinander, in neue Verbindungen sich zerlegen, ohne dafs der darauf einwirkende Körper sich mit einem der neuen Produkte vereinigt, oder einen seiner Bestandtheile davon abgibt, hat *Berzelius* veranlafst, die hier vorgehende Zersetzung als bedingt durch eine neue Kraft zu betrachten, welche neue Kraft durch blofse Berührung eines Körpers hervorgerufen wird, und die Zersetzung der Verbindung zur Folge hat. Er nennt sie *katalytische Kraft* und vergleicht sie mit der eigenthümlichen Thätigkeit des menschlichen Organismus, aus den Nahrungsmitteln, die dem Körper zu seiner Existenz nöthigen Bestandtheile, Blut etc. zu bereiten.

Zucker und Wasser, mit Hefe in Berührung, zerlegt sich in Kohlensäure und Weingeist, Amydgalin zerfällt, mit Emulsin in Berührung, in Blausäure und Bittermandelöl, Wasserstoffhyperoxyd zerlegt sich, in Berührung mit Braunstein, in Sauerstoffgas und Wasser, kochender dicker Zuckersyrup, welcher mit trocknem Blasenwerfen kocht, wird beim Zusatz von $\frac{1}{10000}$ Kleesäure dünnflüssig wie Wasser und hat seine Fähigkeit verloren, Krystalle zu bilden.

Obwohl sich nicht läugnen läfst, dafs diese Thatsachen nach der gewöhnlichen Vorstellung der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure sich nicht erklären lassen, so gibt diefs dennoch nicht den entferntesten Grund ab, zur Schaffung einer neuen Kraft durch ein neues Wort, welche die Erscheinung ebenfalls nicht erklärt. Die Annahme dieser neuen Kraft ist der Entwicklung der Wissenschaft nachtheilig, indem sie den menschlichen Geist scheinbar zufrieden stellt, und auf diese Art den weiteren Forschungen eine Gränze setzt.

Die geringe Quantität des einwirkenden Körpers (Hefe), welche hinreichend ist, um grofse Massen der chemischen Verbindungeu zu zerlegen, kann keinen Grund abgeben, seine Verbindung in einer besondern Kraft zu suchen, (eine kleine Quantität Salpetergas ist hinreichend, eine grofse Masse von Schwefelsäure zu bilden) und so lange man nicht weifs, was aus der Hefe bei der Gährung wird, so lange mufs man eine Erklärung dieser Zersetzung der Zukunft anheimstellen.

## DRITTE ABTHEILUNG.

### *Von den Potenzen.*

§. 286. Die Materie wurde S. 8 u. ff. mit Kräften (Attractivkraft und Repulsivkraft) begabt, angenommen, die, in sofern die Körper bei gleichbleibenden Umständen, hinsichtlich ihrer Ausdehnung, Ruhe und Bewegung u. s. w., sich unveränderlich zeigen, im gegenseitigen Gleichgewicht angesehen wurden. — Die weiter abgehandelten Eigenschaften der Körper, besonders die Schwere, Cohäsion, Adhäsion und

Affinität, zeigten aber, dafs ein beständiges gegenseitiges Wirken der Materie gegeben sey; darum auch die Ausgleichung der Urkräfte nur relativ angenommen werden kann.

Bei diesem gegenseitigen Wirken der Körper offenbaren sich unseren Sinnen eigenthümliche Erscheinungen, oder wir nehmen eigenthümliche, von den abgehandelten verschiedene, Thätigkeiten der Körper wahr, die wir von besondern Ursachen herleiten, welche an sich, abgesehen von den sie hervorbringenden Körpern, betrachtet werden können, und die man mit den Namen *Potenzen, Imponderabilien, ätherische Stoffe, Incoercibilien, primitive Materien* u. s. w. bezeichnet.

*Allgemeiner Charakter derselben.*

1) Sie sind uns nur wirkend, d. i. in Thätigkeit begriffen, wahrnehmbar; in Ruhe, auch nur in scheinbarer Ruhe, sind sie kein Gegenstand für die sinnliche Wahrnehmung.

2) Sie wirken in möglichst freiem Zustande in geraden Linien (Richtungen) nach allen Seiten, vom Punkte, wo sie ausgehen, mit fast unmefsbarer Schnelligkeit.

Man bemerkt an ihnen kein Schwerstreben, wie bei den Körpern; sie sind darum

3) Gewichtlos.

4) Sie wirken durch viele, auch die dichtesten, einige durch alle Körper.

5) Man kann ihre Wirkung nicht vollkommen isoliren. Sie sind nicht einschliefsbar.

6) Sie offenbaren sich nur wenigen oder keinem unserer Sinne, und werden dann aus ihren Wirkungen erschlossen.

7) Sie gehen öfters aus einer Form in die andere über.

8) Vorzüglich unter ihrem Einflufs ist das gegenseitige Wirken der Matèrie möglich; so wie sie selbst nur in Bezug auf die Körper gedacht und erkannt werden können.

Hierher gehört;

*a) Wärme,*
*b) Licht,*
*c) Electricität,*
*d) Magnetismus.*

Diese Potenzen werden kurz, vorzüglich in sofern sie Einflufs auf die Thätigkeit und Veränderung der Körper haben, abgehandelt.

In dem Folgenden werden Licht, Wärme, Electricität und Magnetismus als Materien abgehandelt, nicht deshalb, weil wir sie als wirkliche Materien betrachten, denn diefs ist sehr zweifelhaft, sondern weil sich diese Vorstellung für eine leichte Auffassung ihrer Eigenthümlichkeiten am meisten eignet.

Vom Licht kann man mit ziemlicher Gewifsheit behaupten, dafs es keine Materie sey, die den leuchtenden Körper verläfst, es ist vielmehr

weit wahrscheinlicher, dafs die Lichtphänomene von gewissen undulatorischen Bewegungen herrühren, die sich dem Auge mittheilen, ähnlich wie die Schallschwingungen dem Ohr. Licht und Wärme erscheinen aber beinahe immer in Gesellschaft miteinander, sie gehen in einander über und es ist eine grofse Wahrscheinlichkeit vorhanden, dafs beide sich unendlich nahe stehen. Dasselbe gilt von der Electricität und dem Magnetismus.

## A) *Von der Wärme.*

§. 287. Das Gefühl, welche die durch irgend eine Ursache sich ausdehnenden Theile unseres Körpers in unsern Nerven erregt, nennen wir Wärme, das Gegentheil Kälte,

Kühl, lau, warm und heifs sind verschiedene Abstufungen der Wärme.

Die Wärme kann nur durch die Gemein-Gefühlsnerven wahrgenommen werden; durch keinen andern Sinn; sie ist nämlich unsichtbar u. s. w.

Verschiedene Meinungen der Naturforscher über das Wesen der Wärme.

### *Weitere Wirkungen — Eigenschaften — der Wärme. Entstehen, Verschwinden derselben u. s. w.*

§. 288. Die Wärme verbreitet sich in ihrem freiesten Zustande durch den leeren Raum und zum Theil auch durch die ausdehnsamen Flüssigkeiten, von ihrem Entstehungsort aus, in geraden Linien (Richtungen) nach allen Seiten, wo sie kein Hindernifs findet, mit noch ungemessener Schnelligkeit als *strahlende Wärme.* Ihre Intensität nimmt daher ab, wie das Quadrat der Entfernung zunimmt.

Treffen die Wärmestrahlen auf feste, besonders glatte metallene Körper, so werden sie nach den Gesetzen elastischer Körper, des Schalls u. s. w., zum Theil zurückgeworfen. Man ist daher im Stande, die strahlende Wärme in beliebigen Richtungen fortzuleiten, sie zu zerstreuen oder zu sammeln.

Wärme-Collektoren, Kälte-Collektoren. –

Die strahlende Wärme durchdringt feste und flüssige Körper, nur wird sie davon ungleich stärker absorbirt als von luftförmigen, den Durchgang der strahlenden Wärme durch feste Körper nimmt man nur dann wahr, wenn sie eine gewisse Intensität besitzt. (*Melloni's* hierher gehörige Versuche.)

Auf die Fähigkeit, strahlende Wärme aufzunehmen, und Wärme auszustrahlen, hat die Oberfläche der Körper einen grofsen Einflufs.

*Libri* und noch mehr *Fresnel* beobachteten; *dafs die Wärme abstofsend in die Ferne wirke;* so zwar, dafs zwei einander sehr genäherte leichte Körper (Scheibchen von Rauschgold u. s. w.), von denen wenigstens einer leicht beweglich ist, sich von einander entfernen, wenn eins davon durch die concentrirten Sonnenstrahlen erhitzt wird, und dieses geschieht selbst im *luftleeren* Raume. (Vergl. Magaz. für Pharmacie Bd. 12. S. 34.)

§. 289. Die Wärme durchdringt alle Körper. Sie wird aber bei ihrem Durchdringen durch feste oder tropfbarflüssige Körper, zum Theil auch beim Durchdringen ausdehnsamer

Flüssigkeiten, in ihrer Bewegung gehemmt. *Sie geht langsam, kriechend, wird geleitet.* Dieser Widerstand der Körper gegen die eindringende Wärme ist nach ihrer Natur sehr verschieden. Man theilt sie deshalb auch ein in gute und schlechte Wärmeleiter.

Die besten Wärmeleiter sind die Metalle, dann folgen Steine, Glas u. s. w. Schlechte sind Holz, Kohle*), Asche, Wolle, Seide, Federn, Luft, tropfbare Flüssigkeiten. Die Flüssigkeiten leiten die Wärme vorzüglich dadurch, dafs sie sich ausdehuen, specifisch leichter werden, so ihren Ort verändern und immer kälteren Theilen Raum geben. Wird diese Beweglichkeit durch Einschliefsen vermiudert, so leiten sie sehr schlecht. — Nützlichkeit einer Luftschicht zwischen den Ofenwänden. — Wie wollene u. s. w. Kleider warm halten. (Ueber das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Metalle und Steine nach *Depretz*, s. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 302.)

Die Fähigkeit eines Körpers, Wärme abzugeben oder aufzunehmen, hängt zum Theil von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Glatte, rauhe Flächen. In verschiedenen Medien ist das Leitungsvermögen derselben Körper verschieden. Eben so ist ihre Erwärmungsfähigkeit und ihr Erkältungsvermögen oft sehr verschieden im Verhältnifs zu dem Wärme-Fortleitungsvermögen der Körper durch ihre Massen, — *Selbstleiter, Ableiter.* (*Böckmann* über die Wärmeleitung verschiedener Körper. Karlsruhe 1812.)

Die Kenntnifs von der verschiedenen Wärmeleitung ist für den Pharmaceuten von Wichtigkeit.

§. 290. Die Wärme *dehnt alle Körper* bei ihrem Durchdringen *aus.* Die Ausdehnung ist aber nach der Natur der Körper sehr verschieden. — Am meisten werden die *luftförmigen Körper* (Gasarten und Dämpfe) durch Wärme ausgedehnt. (Ausnahme: flüssige Kohlensäure.) — Grofse Gewalt eingeschlossener Dampf- und Gasarten; Zerschmettern der Gläser. — Dampfmaschinen. — Füllen von Gefäfsen mit engen Mündungen mit tropfbaren Flüssigkeiten. — Die Zunahme ihrer Ausdehnung ist gleichförmig, d. h. jede neue Wärmemenge, die der früher hinzugetretenen gleich ist, bewirkt eine *gleiche* weitere Ausdehnung. Die Ausdehnung der Luft und Gasarten beträgt für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $\frac{1}{266,67}$ ihres Volumens bei 0°. 266,67 Kubikzoll Luft von 0° geben bei 1° 267,66 Kubikzoll, bei 2° 268,67 Kubikzoll, bei 10° 276,66 K.Zoll. Bei Vergleichung des Volumens zweier Gase müssen sie auf eine und dieselbe Temperatur gebracht, oder ihr Volumen mufs durch Rechnung auf gleiche Temperatur reducirt werden. Man ist bei dergleichen Messungen übereingekommen, die Temperatur des schmelzenden Eises (0°) als Normaltemperatur anzunehmen. Man hat 80 K.Z. Gas von 15° und will wissen, welches Volumen es bei 0° einnimmt. Man addirt 15 zu 266,67 = 281,67 und setzt folgende Proportion : 281,67° Vol. Luft von 15° geben bei 0° 266,67, wie viel geben 80 Vol. von 15, bei 0° : 281,67 : 266,67 = 30 : x = 25 K. Z. Luft von 15°, wie viel Raum nehmen sie ein bei 60°. Man addirt die Temperatur zu

$$\begin{array}{ccc} 266,67 & : & 266,67 \\ 15 & & 60 \\ \hline 281,67 & : & 326,67 \end{array}$$

*) Nach *Chevreuse* ist Holzkohle, die bei *hoher* Temperatur verkohlt wurde, ein *guter* Wärme- und Electricitätsleiter, die bei *niederer* Temperatur verkohlte ein *schlechter* Wärme- und Electricitätsleiter.

und setzt die Proportion 281,67 : 326,67 = 25 : x. Nämlich 281,67 Vol. Luft von 15° geben bei 60° 326,67 Vol., wie viel geben 25 Vol. Luft von 15° bei 60°.

Nach den ausdehnsamen Flüssigkeiten dehnen sich die tropfbaren, und unter diesen die specifisch leichtern und flüssigern am meisten aus. Am geringsten ist die Ausdehnung fester Körper durch Wärme. Metalle dehnen sich unter diesen am meisten aus. Die Volumenvermehrung tropfbarflüssiger und fester Körper durch Wärme ist ungleich. Sie dehnen sich nämlich bei gleicher Wärmezunahme in höhern Temperaturen mehr aus, als in niedern. — (Ungleiche Ausdehnung mancher Krystalle durch Wärme nach verschiedenen Richtungen. *Mitscherlich.*)

Auf die Ausdehnung der Körper durch Wärme gründet sich die Einrichtung der *Thermometer, Wärmemesser,* (eigentlich *Wärmezeiger, Thermoscope*) (§. 73.) und *Feuermesser*, *Pyrometer.*

Vergleichung der *Fahrenheit*'schen Thermometerscala mit der *Celsius*'schen und *Réaumur*'schen.

| *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* | *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* | *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| +212 | +100 | +80 | +178 | +81,11 | +64,89 | +144 | +62,22 | +49,78 |
| 211 | 99,44 | 79,56 | 177 | 80,55 | 64,44 | 143 | 61,67 | 49,33 |
| 210 | 98,89 | 79,11 | 176 | 80 | 64 | 142 | 61,11 | 48,89 |
| 209 | 98,33 | 78,67 | 175 | 79,44 | 63,56 | 141 | 60,55 | 48,44 |
| 208 | 97,78 | 78,22 | 174 | 78,89 | 63,11 | 140 | 60 | 48 |
| 207 | 97,22 | 77,78 | 173 | 78,33 | 62 67 | 139 | 59,44 | 47,56 |
| 206 | 96,67 | 77,33 | 172 | 77,78 | 62,22 | 138 | 58,89 | 47,11 |
| 205 | 96,11 | 76,89 | 171 | 77,22 | 61,78 | 137 | 58,33 | 46,67 |
| 204 | 95,55 | 76,44 | 170 | 76,67 | 61,33 | 136 | 57,78 | 46,22 |
| 203 | 95 | 76 | 169 | 76,11 | 60,89 | 135 | 57,22 | 45,78 |
| 202 | 94,44 | 75,56 | 168 | 75,55 | 60,44 | 134 | 56,67 | 45,33 |
| 201 | 93,89 | 75,11 | 167 | 75 | 60 | 133 | 56,11 | 44,89 |
| 200 | 93,33 | 74,67 | 166 | 74,44 | 59,56 | 132 | 55 55 | 44,44 |
| 199 | 92,78 | 74,22 | 165 | 73,89 | 59,11 | 131 | 55 | 44 |
| 198 | 92,22 | 73,78 | 164 | 73,33 | 58,67 | 130 | 54,44 | 43,56 |
| 197 | 91,67 | 73,33 | 163 | 72,78 | 58,22 | 129 | 53,89 | 43,11 |
| 196 | 91,11 | 72,89 | 162 | 72,22 | 57,78 | 128 | 53,33 | 42,67 |
| 195 | 90,55 | 72,44 | 161 | 71,67 | 57,83 | 127 | 52,78 | 42,22 |
| 194 | 90 | 72 | 160 | 71,11 | 56,89 | 126 | 52,22 | 41,78 |
| 193 | 89,44 | 71,56 | 159 | 70,55 | 56,44 | 125 | 51,67 | 41,33 |
| 192 | 88,89 | 71,11 | 158 | 70 | 56 | 124 | 51,11 | 40,89 |
| 191 | 88,33 | 70,67 | 157 | 69,44 | 55,56 | 123 | 50 55 | 40,44 |
| 190 | 87,78 | 70,22 | 156 | 68,89 | 55,11 | 122 | 50 | 40 |
| 189 | 87,22 | 69,78 | 155 | 68,33 | 54,67 | 121 | 49,44 | 39,56 |
| 188 | 86,67 | 69,33 | 154 | 67,78 | 54,22 | 120 | 48,89 | 39,11 |
| 187 | 86,11 | 68,89 | 153 | 67,22 | 53,78 | 119 | 48,33 | 38,67 |
| 186 | 85,55 | 68,44 | 152 | 66,67 | 53,33 | 118 | 47,78 | 38,22 |
| 185 | 85 | 68 | 151 | 66,11 | 52,89 | 117 | 47,22 | 37,78 |
| 184 | 84,44 | 67,56 | 150 | 65,55 | 52,44 | 116 | 46,67 | 37,33 |
| 183 | 83,89 | 67,11 | 149 | 65 | 52 | 115 | 46,11 | 36,89 |
| 182 | 83,33 | 66,67 | 148 | 64,44 | 51,56 | 114 | 45,55 | 36,44 |
| 181 | 82,78 | 66,22 | 147 | 63,89 | 51,11 | 113 | 45 | 36 |
| 180 | 82,22 | 65,78 | 146 | 63,83 | 50,67 | 112 | 44,44 | 35,56 |
| 179 | 81,67 | 65,33 | 145 | 62,78 | 50,22 | 111 | 43,89 | 35,11 |

| *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* | *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* | *Fahrenheit.* | *Celsius.* | *Réaumur.* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| +110 | +43,33 | +34,67 | +59 | +15 | +12 | + 8 | −13,33 | −10,67 |
| 109 | 42,78 | 34,22 | 58 | 14,44 | 11,56 | 7 | 13,89 | 11,11 |
| 108 | 42,22 | 33,78 | 57 | 13,89 | 11,11 | 6 | 14,44 | 11,56 |
| 107 | 41,67 | 33,33 | 56 | 13,33 | 10,67 | 5 | 15 | 12 |
| 106 | 41,11 | 32,89 | 55 | 12,78 | 10,22 | 4 | 15,55 | 12,44 |
| 105 | 40,55 | 32,44 | 54 | 12,22 | 9,78 | 3 | 16,11 | 12,89 |
| 104 | 40 | 32 | 53 | 11,67 | 9,33 | 2 | 16,67 | 13,33 |
| 103 | 39,44 | 31,56 | 52 | 11,11 | 8,89 | 1 | 17,22 | 13,78 |
| 102 | 38,89 | 31,11 | 51 | 10,55 | 8,44 | 0 | 17,78 | 14,22 |
| 101 | 38,33 | 30,67 | 50 | 10 | 8 | − 1 | 18,33 | 14,67 |
| 100 | 37,78 | 30,22 | 49 | 9,44 | 7,56 | 2 | 18,89 | 15,11 |
| 99 | 37,22 | 29,78 | 48 | 8,89 | 7,11 | 3 | 19,44 | 15,56 |
| 98 | 36,67 | 29,33 | 47 | 8,33 | 6,67 | 4 | 20 | 16 |
| 97 | 36,11 | 28,89 | 46 | 7,78 | 6,22 | 5 | 20,55 | 16,44 |
| 96 | 35,55 | 28,44 | 45 | 7,22 | 5,78 | 6 | 21,11 | 16,89 |
| 95 | 35 | 28 | 44 | 6,67 | 5,33 | 7 | 21,67 | 17,33 |
| 94 | 34,44 | 27,56 | 43 | 6,11 | 4,89 | 8 | 22,22 | 17,78 |
| 93 | 33,89 | 27,11 | 42 | 5,55 | 4,44 | 9 | 22,78 | 18,22 |
| 92 | 33,33 | 26,67 | 41 | 5 | 4 | 10 | 23,33 | 18,67 |
| 91 | 32,78 | 26,22 | 40 | 4,44 | 3,56 | 11 | 23,89 | 19,11 |
| 90 | 32,22 | 25,78 | 39 | 3,89 | 3,11 | 12 | 24,44 | 19,56 |
| 89 | 31,67 | 25,33 | 38 | 3,33 | 2,67 | 13 | 25 | 20 |
| 88 | 31,11 | 24,89 | 37 | 2,78 | 2,22 | 14 | 25,55 | 20,44 |
| 87 | 30,55 | 24,44 | 36 | 2,22 | 1,78 | 15 | 26,11 | 20,89 |
| 86 | 30 | 24 | 35 | 1,67 | 1,33 | 16 | 26,67 | 21,33 |
| 85 | 29,44 | 23,56 | 34 | 1,11 | 0,89 | 17 | 27,22 | 21,78 |
| 84 | 28,89 | 23,11 | 33 | 0,55 | 0,44 | 18 | 27,78 | 22,22 |
| 83 | 28,33 | 22,67 | 32 | 0 | 0 | 19 | 28,33 | 22,67 |
| 82 | 27,78 | 22,22 | 31 | − 0,55 | − 0,44 | 20 | 28,89 | 23,11 |
| 81 | 27,22 | 21,78 | 30 | 1,11 | 0,89 | 21 | 29,44 | 23,56 |
| 80 | 26,67 | 21,33 | 29 | 1,67 | 1,33 | 22 | 30 | 24 |
| 79 | 26,11 | 20,89 | 28 | 2,22 | 1,78 | 23 | 30,55 | 24,44 |
| 78 | 25,55 | 20,44 | 27 | 2,78 | 2,22 | 24 | 31,11 | 24,89 |
| 77 | 25 | 20 | 26 | 3,33 | 2,67 | 25 | 31,67 | 25,33 |
| 76 | 24,44 | 19,56 | 25 | 3,89 | 3,11 | 26 | 32,22 | 25,78 |
| 75 | 23,89 | 19,11 | 24 | 4,44 | 3,56 | 27 | 32,78 | 26,22 |
| 74 | 23,33 | 18,67 | 23 | 5 | 4 | 28 | 33,33 | 26,67 |
| 73 | 22,78 | 18,22 | 22 | 5,55 | 4,44 | 29 | 33,89 | 27,11 |
| 72 | 22,22 | 17,78 | 21 | 6,11 | 4,89 | 30 | 34,44 | 27,56 |
| 71 | 21,67 | 17,33 | 20 | 6,67 | 5,33 | 31 | 35 | 28 |
| 70 | 21,11 | 16,89 | 19 | 7,22 | 5,78 | 32 | 35,55 | 28,44 |
| 69 | 20,55 | 16,44 | 18 | 7,78 | 6,22 | 33 | 36,11 | 28,89 |
| 68 | 20 | 16 | 17 | 8,33 | 6,67 | 34 | 36,67 | 29,33 |
| 67 | 19,44 | 15,56 | 16 | 8,89 | 7,11 | 35 | 37,22 | 29,78 |
| 66 | 18,89 | 15,11 | 15 | 9,44 | 7,56 | 36 | 37,78 | 30,22 |
| 65 | 18,33 | 14,67 | 14 | 10 | 8 | 37 | 38,33 | 30,67 |
| 64 | 17,78 | 14,22 | 13 | 10,55 | 8,44 | 38 | 38,89 | 31,11 |
| 63 | 17,22 | 13,78 | 12 | 11,11 | 8,89 | 39 | 39,44 | 31,56 |
| 62 | 16,67 | 13,33 | 11 | 11,67 | 9,33 | 40 | 40 | 32 |
| 61 | 16,11 | 12,89 | 10 | 12,22 | 9,78 | | | |
| 60 | 15,55 | 12,44 | 9 | 12,78 | 10,22 | | | |

§. 291. Die Wärme strebt sich bei ihrer Mittheilung überall gleichförmig zu verbreiten. — *Gleichgewichtstreben der Wärme.* — Kalte Körper in einen wärmern Raum gebracht.

werden bald eben so warm als die Umgebung; warme Körper kühlen sich in einem kältern Raume so lange ab, bis sie mit ihm gleiche Temperatur haben.

§. 292. Werden gleichartige Körper von verschiedener Temperatur mit einander gemischt, so ist die Temperatur des Gemisches das Mittel der Temperaturen, welche die Körper vor der Vermischung hatten.

Sind hierbei die Quantitäten gleich, so addire man nur die Temperaturen, und dividire die Summe dureh 2. Sind die Massen der Körper ungleich, so multiplieire man dieselben mit ihren Temperaturen and dividire die Summe der Produete dureh die Summe der Massen. Z. B. 8 ℔ Wasser von 16° R. werden mit 12 ℔ Wasser vou 80° R. gemischt, so ist 8 . 16 + 12 . 80 = 128 + 960, d. i. 1088: (8 + 12,) d. i. 20 = 54⅖. Um daher bei gleichartigen Flüssigkeiten (z. B. Wasser zum Baden) von ungleieher Temperatur jede beliebige mittlere zu finden, ziehe man die niedere Temperatur von der gesuehten ab, *so giebt dieses die Menge des Wassers von höherer Temperatur;* ferner zieht man die gesuehte Temperatur *vou* der höhern ab, *so gibt dieses die Menge des Wassers von niederer Temperatur.* Man will z. B. Wasser von 23° R., hat aber nur Wasser vou 70° R. und von 12° R., so ist 23 — 12 = 11 die Menge Wasser von hoherer, und 70—23 = 47 die Menge Wasser von niederer Temperatur, die erforderlich sind, nm das Gemisehe auf 23° R. zu bringen: denn $\frac{11 \,.\, 70 + 47 \,.\, 12}{11 + 47} = 23$. (*Richmann,* de quantitate caloris, quae post miscelam fluidorum certo gradu ealidorum oriri debet cogitationes. In nov. eomment. acad. Scientiar. petrop. Tom. 1. Petropol. 1726. p. 152.)

§. 293. Gleicht sich die Wärme bei einem Gemenge *verschiedenartiger* Körper aus, so findet diese Regel nicht Statt. Die Wärme des Gemenges ist bald höher, bald niedriger als sie der Rechnung zufolge seyn sollte. Dieses zeigt, dafs die Wärmemenge, welche nöthig ist, um verschiedene Körper auf einerlei Temperatur zu erhitzen, verschieden ist. *Capacität* der Körper für die Wärme nennt man die ungleiche Fähigkeit, welche die Körper besitzen, mehr oder weniger Wärme zu binden, und *specifische Wärme,* die ungleiche Wärmemenge, welche gleiche Gewichtsmengen der Körper bei gleicher Temperatur enthalten; *relative Wärme* nennt man die Wärmemengen, die die Körper bei gleichem Volumen enthalten. Ein Körper hat also eine um so gröfsere Wärmecapacität, je mehr er Wärme bedarf, um auf eine bestimmte Temperatur erhoben zu werden. Sie ist um so geringer, je weniger Wärme er erfordert, um auf dieselbe Temperatur gebracht zu werden.

Z. B. gleiehe Gewichte Wasser von 70° R. und Leiuöl von 10° werden mit einander gemengt: der *Richmann'schen* Regel zufolge sollte dic Temperatur des Gemenges von (70+10) : 2=40° R. seyu, sie ist aber ungefähr 50° R. Hicr hat sich also das Wasser nur um 20° erkältet, während das Oel um 40° wärmer wurde: oder 1° Wärme des Wassers erhob das Ocl um 2°, cs wird also hier Wärme gleichsam frei. Wärc umgekehrt das Oel 70°, so würde das Gemenge 30° habcu, und es sind wieder 2 Grade Wärme des Ocls crforderlieh, nm das Wasser nm 1° zu erheben. Hicr vcrschwindet Wärme. Die specifische Wärmc dcs Wassers ist also noch einmal so grofs, als die des Leinöls. — Methoden, die

Wärmecapacität der Körper zu messen. — Nach *Wilke*, *Krawford*, *Lavoisier*, *Böckmann*. (Vergl. auch *Poggendorffs* Annalen Bd. XX. S. 177.)

Die specifische Wärme einiger Körper ist, die Capacität des Wassers = 1 gesetzt:

| | |
|---|---|
| Wasserstoff . . . . . . | 3,2936 |
| Sauerstoff . . . . . . | 0,2361 |
| Stickstoff . . . . . . | 0,2754 |
| Wasserdampf . . . . . | 0,8470 |
| Eis . . . . . . . | 0,9000 |
| Weingeist . . . . . . | 0,7000 |
| Aether . . . . . . . | 0,660 |
| Wässeriges Ammoniak von 0,948 spec. Gew. | 1,030 |
| Leinöl . . . . . . . | 0,528 |
| Kupfer . . . . . . . | 0,111 |
| Eisen . . . . . . . | 0,130 |
| Silber . . . . . . . | 0,082 |
| Gold . . . . . . . | 0,052 |
| Quecksilber . . . . . . | 0,033 |

Multiplicirt man die specifische Wärme der Körper mit ihrem specifischen Gewichte, so erhält man die relative Wärme. (Ueber die Wärmecapacität der Gasarten nach *de la Rive* und *Marcet* s. Magaz. für Pharm. Bd. 22. S. 321 u. Bd. 28. S. 254.)

Die Wärmecapacität der Körper nimmt mit ihrer Temperaturerhöhung zu.

Zusammenhang der Wärmecapacität mit dem Mischungsgewichte. Das M. G. der Körper mit der spec. Wärme multiplicirt gibt immer nahe *dasselbe* Produkt. *Dulong* und *Petit*. — *Meinecke*.

§. 294. Wenn ein fester oder flüssiger Körper erhitzt wird, so steigt seine Temperatur bis zu dem Punkte, wo sich sein Zustand ändert, bis also der feste Körper flüssig oder der flüssige gasförmig wird. Von diesem Punkte bewirkt die Wärme keine Zunahme der Temperatur mehr, sie verbindet sich mit dem Körper und verschwindet für die Wahrnehmung. Diejenige Wärmemenge, welche die Körper zu ihren Zustandesänderungen bedürfen, welche in Verbindung mit denselben tritt und von dem Thermometer nicht angezeigt wird, nennt man *gebundene Wärme, latente Wärme*. Wird ein flüssiger Körper fest oder ein gasförmiger flüssig oder fest, so wird die gebundene Wärme frei und wahrnehmbar.

§. 295. Das Binden und Freiwerden der Wärme ist man bemühet gewesen, unter allgemeine Gesetze zu bringen, wobei aber die Capacitätsveränderung der Körper für die Wärme mit berücksichtigt werden mufs. Viele dahingehörige Erscheinungen lassen sich unter folgende zwei Hauptgesetze bringen:

I. *Wird durch Zutreten der freien Wärme oder durch chemische Thätigkeit eine, die Cohäsion vermindernde, Formumänderung bewirkt, so wird Wärme unmerkbar gemacht, gebunden*

Hierher gehört:

a) Die freie Wärme wird gebunden beim Uebergang fester Körper in die tropfbarflüssige Form.

Wird Wasser von 60° R. mit ebensoviel Eis von 0° R. vermischt, so schmilzt das Eis; alles Wasser hat aber die Temperatur von 0°. Es sind also 60° Wärme verschwunden, um das Eis aus dem freien Zustande in den tropfbarflüssigen überzuführen. Wasser von 0° enthält also 60° Wärme, welche beim Festwerden, Gefrieren, sich der Umgebung mittheilen, d. h. sie erwärmen mufs. Geschicht dieser Uebergang in den festen Zustand allmählig, so ist die Erwärmung der Umgebung für die Sinne nicht bemerkbar, geschiehet er schnell, so beobachtet man heftige Erhitzung. (Kalklöschen.) Aehnlich verhalten sich alle Körper beim Uebergang aus der festen in die tropfbarflüssige Form. — Aus dem Grunde wird beim *Schmelzen* der Körper durch freie Wärme jederzeit Wärme gebunden.

Nach der Natur der Körper erfordern sie verschiedene Wärmemengen zum Schmelzen. Man theilt sie ein in leichtschmelzbare und schwerschmelzbare. — Das Schmelzen erhält nach dem dazu nöthigen Wärmegrad die Namen *Aufthauen, Zerlassen, Schmelzen.*

*Schmelzpunkt verschiedener Körper.*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol | — | 63° (?) R. | | | |
| Quecksilber | — | 31 - | | | |
| Wasser | | 0 - | | | |
| Phosphor | + | 37 - | | | |
| Wachs | + | 52 - | | | |
| Schwefel | + | 88 - | | | |
| Zinn | + | 197 - | | | |
| Blei | + | 258 - | | | |
| Zink | + | 300 | oder | 3° | Wedgwood |
| Silber | + | 828 | - | 22 | — |
| Gold | + | 1105 | - | 32 | — *) |
| Gufseisen | . . . . . . . | | | 130 | — |
| Stabeisen | . . . . . . . | | | 175 | — **) |

Die Wärme ist also vorzügliche Ursache des flüssigen Zustandes der Körper. Gewöhnlich nehmen die geschmolzenen Körper einen gröfseren Raum ein, als die festen, woraus sie entstanden. — Ausnahme macht das Wasser, welches sich beim Uebergang in Eis, eigentlich schon einige Grade über dem Gefrierpunkt, ausdehnt. — Zerspringen der mit Wasser gefüllten Gefäfse beim Gefrieren desselben. — Sprengen der Felsen durch Eisbildung. (Auch Wismuth und Gufseisen dehnen sich beim Festwerden aus.)

Manche Gemische mehrerer Körper sind leichter schmelzbar als die einzelnen Theile, (Zuschläge, Flüsse). — Wird ein fester Körper gezwungen, flüssig zu werden, ohne dafs man Wärme mittheilt, z. B. durch die Wirkung der chemischen Verwandtschaft eines andern Körpers, so entzieht er die für diese Zustandsänderung nöthige Wärme seiner Umgebung, d. h. es entsteht *Kälte.* — Bei Lösungen vieler durch Erkältung leicht krystallisirbarer Salze in Wasser oder wässerigen Säuren; vorzüglich beim Vermischen leicht löslicher, zum Theil viel Krystallwasser enthaltender, Körper mit Eis oder Schnee kann eine bedeutende *Temperaturerniedrigung* hervorgebracht werden. Dieses sind die sogenannten *kalt-*

---

*) *Pouillet* fand mit seinem Luftthermometer den Schmelzpunkt des Silbers bei 1321° und den Schmelzpunkt des Goldes bei 1677° R.

**) Nimmt man den 0° Wedgw. = 216° R. und jeden Grad W. mehr zu 27,2° R. an, so stimmen beide Angaben nicht ganz.

*machenden Mischungen*. Dahin gehören: Ein Gemenge von 2 Theilen Schnee und 3 Theilen krystallisirtem salzsauren Kalk, oder gleiche Theile von jedem, welches beim Schmelzen eine Kälte von — 33 bis — 36° R. hervorbringen kann, wobei Quecksilber gefriert — 4 Theile krystallisirtes Aetzkali und 3 Theile Schnee erkältet bis — 37°. — Gleiche Theile Kochsalz und Schnee erkälten von 0 auf — 15°. — Ein Theil Schnee mit ein Drittel verdünnter Schwefelsäure (aus 4 Theilen concentrirter und 1 Theil Wasser gemischt) von 0 bis auf — 26°. — Gleiche Theile Schnee und verdünnte Schwefelsäure von — 5,6° bis auf — 40° — Gleiche Theile krystallisirtes Glaubersalz und mit ihrem Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure von + 8° bis — 24°. — Gleiche Theile Schnee und verdünnte Salpetersäure von 0 bis — 34°. — 16 Theile krystallisirtes Glaubersalz, 11 Theile Salmiak, 10 Theile Salpeter und 32 Theile Wasser erkälten von + 10 bis auf — 12° R. Es kommt hier allerdings auch vorzüglich auf die absoluten Mengen der Gewichte an, je gröfser diese sind, um so niedriger wird unter übrigens gleichen Umständen die hervorgebrachte Temperatur seyn.

Auch leichtflüssige Metallmischungen bringen zuweilen beim Schmelzen bedeutende Temperaturerniedrigung hervor. Vermischt man Bleiamalgam (aus 204 Theilen Quecksilber und 412 Theilen Blei durch Zusammenschmelzen bereitet) mit Wismuthamalgam (aus 404 Theilen Quecksilber und 284 Th. Wismuth bereitet), so sinkt die Temperatur des Gemisches von + 16° R. bis auf — 1°; setzt man noch schnell 808 Theile Quecksilber zu, so sinkt sie noch bis auf — 6,5°. *Döbereiner* (*Kastners* Archiv für die gesammte Naturlehre, Heft 9. 1824. *Schweiggers* Journal n. R. Bd. 12.)

b) Die freie Wärme wird gebunden beim Uebergang fester oder tropfbarflüssiger Körper in die ausdehnsamflüssige Form, in die Dampfform.

Es gehen nämlich sehr viele feste oder tropfbarflüssige Körper durch Wärmezutritt in die Dampfform über. — Sie *verflüchtigen* sich. Nach ihrer Natur bedürfen sie aber verschiedene Wärmemengen zu ihrer Verflüchtigung. — Sie sind mehr oder minder flüchtig. — Verflüchtigen sie sich nicht in der Hitze, so heifsen sie *feuerbeständig*. — (Mehrere Metalle, Erden, Salze u. s. w.) — Sind die Körper zugleich unschmelzbar, so nennt man sie *feuerfest*. — (Kohle.) — Würdigung dieser Eintheilung. — Leichtflüssige Körper veranlassen bei schneller Verflüchtigung nicht selten eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Tropfbarflüssige, wasserleere, schweflige Säure bringt bei ihrem schnellen Verdunsten Quecksilber zum Gefrieren. *Bussy*. — Starke Kälte beim Verdunsten der Blausäure, des Schwefelkohlenstoffs, Aethers, Weingeists u. s. w.

Da die flüchtigen Körper beim Uebergang in die ausdehnsame Form auch den Druck der atmosphärischen Luft zu überwältigen haben, so befördert man ihre Verflüchtigung, wenn man diesen Luftdruck vermindert oder ganz entfernt. — Hierauf gründen sich mehrere in neuern Zeiten angewendete Einrichtungen beim Abdampfen und Destilliren. — Die Erkältung nimmt hierbei unter übrigens gleichen Umständen aufserordentlich zu. (*Leslie's* Verfahren, um unter der Luftpumpe hohe Kältegrade hervorzubringen. — *Wollaston's Cryophor.*)

Man unterscheidet noch die langsame Verdampfung — Verdunstung — und die rasche Verdampfung. Die flüchtigen Körper verdunsten schon in sehr niedern Temperaturen, sowohl beim gewöhnlichen Luftdruck, als im luftleeren Raume *von ihrer Oberfläche* aus, nur dafs die Verflüchtigung, wie erwähnt, im leeren Raume bei gleicher Temperatur viel schneller erfolgt. — Eis verdunstet bei gewöhnlichem Luftdruck noch weit unter 0°. — In verschlossenen Gefäfsen hört die Verdunstung bald auf; die Menge des

Dampfes, der sich in einem eingeschlossenen Raume bildet, wächst mit der Temperatur des Raumes, sie ist ferner proportional dem Raume; in einem doppelt so großen Raume verdunstet doppelt so viel Flüssigkeit. In einem gegebenen Raum bildet sich bei einer bestimmten Temperatur eine gewisse unveränderliche Quantität Dampf, gleichgültig, ob der Raum luftleer oder mit einem Gase angefullt ist. Das Vorhandenseyn eines Gases hindert nur die Schnelligkeit der Verdampfung. Die Ausdehnsamkeit — *Spannung* — des Dampfs, oder der Luft und des Dampfs, verhindern das weitere Verdunsten. — Messung dieser Spannung. — Man befördert die Verdunstung an der Luft, wenn man die Oberfläche des verdunstenden Körpers vermehrt, uud die Luft, d. h. den Raum, häufig erneuert, *Mongolfiers* Verdunstungsapparat, in *Schweiggers* Journal fur Chemie Bd. 2. p. 8, — das Gradiren.) Fluchtige Körper verdampfeu zum Theil leichter an der Luft als bei Ausschluſs derselben. (Iod, Kochsalz, Zink, Spieſsglanz u. s. w.) — Die Temperaturerniedrigung bei der Verdunstung an der Luft kann selbst bei minder fluchtigen Körpern bedeutend seyn, wenn sie durch schickliche Vorrichtuug vermehrt wird. — Wasser kuhlt sich in porösen Gefäſsen, wenn es langsam durchsickert uud verdunstet, beträchtlich ab. — *Alkaraza* — Eiserzeugung in Indien. — (Ausstrahlung der Wärme; *Wells* in Schweiggers Journal Bd. 22. S. 187; *Harvai* in Biblioth. universelle sept. 1825. p. 45.)

Werden flüchtige Körper so weit erhizt, daſs die erzeugten Dämpfe den Luftdruck überwältigen, so entstehen diese nicht blos an der Oberfläche, sondern bei fortwährender Erneuerung der Wärme, vorzüglich da, wo diese zuströmt. Die Dämpfe erscheineu dann in tropfbaren Flüssigkeiten als Blasen, die sich wegen geringerem specifischen Gewicht auf die Oberfläche erheben, dort zerplatzen, wodurch die Flüssigkeit in einer wellenförmigen Bewegung erhalten wird, die wir das *Sieden* oder *Kochen* nennen. — Flüchtige Körper, die unverändert als Ganzes verdampfen, nehmen bei gleichbleibendem Druck der Atmosphäre nur einen bestimmten unveränderlichen (?) Wärmegrad an, wobei sie sieden. Mehr zugeführte Wärme vermehrt zwar das Siedeu und die Dampfbildung, aber nicht ihre Temperatur. Die erzeugten Dämpfe selbst haben bei ihrem Entstehen gleiche Temperatur mit der siedenden Flüssigkeit. Nur bei Flüssigkeiteu, welche fremde Körper aufgelöst enthalteu, findet dies nicht statt, bei diesen ist die Temperatur des Dampfes, welcher sich beim Sieden entwickelt, stets die nämliche, wie die Temperatur des unter gleichen Umständen (Luftdruck, Gefäſs etc.) siedenden reinen Wassers, wie hoch auch die Temperatur der Salzlösung seyn mag. Chlorcalciumauflösung kocht bei 104° R., der Wasserdampf, der sich daraus entwickelt, besitzt die Temperatur von 80°. Die Temperatur, wobei die Körper sieden, heiſst ihr Siedepunkt, Kochpunkt. — Geringe Veränderlichkeit desselben nach der Natur der Gefäſse; in metalleuen ist er gleichförmiger als in gläsernen mit *glatter* Oberfläche. Rauhe Oberflächen, hineingeworfene spitze Körper u. s. w. befördern das gleichförmige Sieden. — Eine hohe Wassersäule siedet schwieriger als eine niedere.

### *Siedepunkt einiger Körper bei 28'' Barometerhöhe.*

| | |
|---|---|
| Blausäure | + 21° R. |
| Aether | 26 |
| Alkokol | 62 |
| Wasser | 80 |
| Schwefelsäue | 260 |
| Quecksilber | 284 |

Durch Vermehrung des Drucks wird auch die Temperatur des Kochpunktes erhöhet, so wie bei Verminderung des Luftdrucks derselbe erniedriget wird.

Es siedet nämlich Wasser bei:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 28″ | Barometerhöhe | bei | 80° R. |
| 25 | — | — | 77 - |
| 10,5 | — | — | 60 - |
| 1,85 | — | — | 32 - |
| 0,309 | — | — | 10 - |

Auf hohen Bergen siedet also Wasser früher als auf der Ebene. — Wasserhammer. — Anwendung dieser Erfahrung in der Pharmacie, siehe oben. Manche Körper, wie Aether, Blausäure u. s. w., würden uns ohne Luftdruck nur als Dampf bekannt seyn.

Die Wärmemenge, welche feste und tropfbarflüssige Körper bedürfen, um in die Dampfform überzugehen, ist in der Regel weit beträchtlicher, als die, welche feste erfordern, um tropfbarflüssig zu erscheinen. Sie hängt mit der Flüchtigkeit der Körper und dem Umfang zusammen, den sie als Dämpfe einnehmen. — Bis zum Siedepunkt erhitztes Wasser bedarf 456° R. (nach *Despretz* 451°) um in Dampf von 80° verwandelt zu werden. Das Wasser nimmt als Dampf seinen *1700maligen* Raum ein. Wirken dieser Raumerfüllung hindernde Kräfte entgegen, so wächst im Verhältnifs die ausdehnsame Kraft des Dampfes. Daher die grofse Kraft eingeschlossener Dämpfe. — Dampfmaschinen — Papinischer Topf. Der nöthige leere Raum, um tropfbarflüssige flüchtige Körper in verschlossenen Gefäfsen durch starkes Erhitzen in Dampf von gröfster Dichte zu verwandeln, beträgt etwas mehr als die eingeschlossene Flüssigkeit einnimmt. Ist das Gefäfs mit mehr als der Hälfte Flüssigkeit angefüllt, so bleibt ein Theil auch bei der stärksten Hitze, wenn die Gefäfse hinreichend Widerstand leisten, tropfbar. Bei diesen Versuchen platzen auch leicht die stärksten Gefäfse. — Gefährliche Explosionen durch eingeschlossene Dämpfe! — Die flüchtigen Körper, wie Weingeist, Aether u. s. w., nehmen als Dampf einen kleinern Raum ein, wie Wasser, und erfordern deswegen im Verhältnifs weniger Wärme zur Dampfbildung. Dagegen nimmt das minder flüchtige Quecksilber einen weit gröfsern Raum als Dampf ein.

Die bleibend expansibeln Flüssigkeiten, die Gas- oder Luftarten, können nur in chemischer Verbindung fest oder tropfbarflüssig erscheinen, (§. 56 u. 59.) (nach *Faraday's* und *Bussy's* neuesten Beobachtungen ist dieses nicht der Fall.). Bei ihrer Scheidung und Bildung bemerkt man meistens keine Temperaturerniedrigung, doch erzeugt nach *Bussy* tropfbarflüssige schwefliche Säure beim Verdampfen einen hohen Kältegrad. (S. 93.) Dasselbe ist wohl bei allen verdichteten Gasarten der Fall. Oft wird durch die dabei eintretende chemische Thätigkeit *Wärme* frei. — In jedem Fall ist die Wärmebindung bei Bildung der Gasarten weit geringer als bei der Dampfbildung.

*Specifisches Gewicht* der Dämpfe nennt man das Gewicht derselben bei gleichem Raum und bei der Normaltemperatur 0° und dem Barometerstande von 28″; wie bei den Gasen nimmt man das Gewicht eines gleichen Volumens Luft als Einheit an. Bei Bestimmung desselben mufs man also kennen 1) das Volumen des Dampfes, 2) die Temperatur und den Barometerstand, 3) das Gewicht des Dampfes, 4) das Gewicht eines gleichen Volumens Luft. Gewöhnlich verfährt man nach folgender Weise: Man nimmt einen kleinen Glaskolben, zieht den Hals desselben in eine feine Spitze wie ein Haarröhrchen aus, nimmt sein Gewicht auf einer genauen Waage, bringt nun die Flüssigkeit hinein, von welcher man das spec. Gewicht des Dampfes bestimmen will, erhitzt sie in einem Wasser-, Quecksilber- oder Oelbade auf eine 20 bis 30 Grade höhere Temperatur, als der Siedpunkt der Flüssigkeit beträgt, und schmilzt die Oeffnung der ausgezogenen Röhre in dem Augenblicke zu, als man nicht das geringste Ausströmen von Dampf mehr bemerkt; die Kugel wird sorgfältig gereinigt und abgetrocknet und ihr Gewicht genommen. Aus dem Gewicht der leeren, d. h. der mit Luft

erfüllten, und der mit Dampf erfüllten Kugel läfst sich nun das spec. Gew. des Dampfes berechnen.

Beispiel: *Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlensäureäthers.* Die Kugel wog mit trockner Luft erfüllt bei 18°,6 und 331,8''' Barometerstand 47,770 Grammen. Nach Beendigung des Versuches fafste die Kugel mit Wasser ausgemessen 290 Kubikcentmeter = dem Volumen der darin enthaltenen Luft. 290 K.Z. Luft bei 18,6° C. und 331,8'' geben bei 0° und 336'''—267,7 K.Z. Da nun 1000 K.Z. Luft bei 0° und 336''' — 1,299075 Grm. wiegen, so ist das Gewicht der 267,7 K.Z. = 0,34776 Grm. Zieht man von dem Gewicht der mit Luft erfüllten Kugel das Gewicht der Luft ab, so erhält man das Gewicht der leeren Kugel = 47,770—0,34776 = 47,42224 Grm. Die mit Luft erfüllte Kugel wird, nachdem ihr Gewicht genommen ist, erwärmt, eine Portion Luft mithin herausgetrieben, die offene Spitze in den Kohlensäureäther getaucht und die Kugel erkalten lassen, wodurch, indem sich die Luft in der Kugel zusammenzieht, ein gewisses Volumen Flüssigkeit hineintritt.

Nachdem diefs geschehen, wurde die Kugel (die Spitze immer offen) in einem Chlorzinkbade auf 150° C erhitzt, und die Spitze, so bald kein Dampf mehr ausströmte, vermittelst eines Löthrohrs und einer Weingeistlampe zugeschmolzen. Das Gewicht der mit Dampf erfüllten Kugel betrug 48,432 Gran, man brach nun die Spitze derselben unter Quecksilber ab, um das Volumen des Dampfes zu erfahren, der leere Raum, welcher durch die Condensation des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur entstanden war, wurde durch das eintretende Quecksilber ausgefüllt, das Quecksilber wurde gemessen, sein Volumen betrug 289,5 K. Z = dem Volumen des Dampfes bei 150° C. und 331,8''' Luftdruck. Zieht man das Gewicht der leeren Kugel von dem Gewicht der mit Dampf erfüllten ab, so hat man für das Gewicht des Dampfes 1,00876 Grm.

289,5 K.Z. Dampf von 150° C. und 331,8''' Luftdruck nehmen bei 0° und 336''' den Raum von 182,98 K.C. ein. Dieses Volumen Dampf wiegt 1,00876 Grm., 1000 K. C. wiegen mithin 5,5129 Grm. Das specifische Gewicht desselben ist demnach $\frac{5,5129}{1,299075} = 4,243$

## II. *Wird beim Entweichen der freien (fühlbaren) Wärme oder durch chemische Thätigkeit die Cohäsion der Körper vermehrt, so wird Wärme frei.*

### Hierher gehört:

### a) Die gebundene Wärme wird frei bei gröfserer Verdichtung tropfbarer Flüssigkeiten, und beim Festwerden derselben.

1 Volumen Weingeist mit 1 Volumen Wasser vermischt, gibt keine 2 Volumina; das Gemische nimmt einen geringen Raum ein, ist verdichtet, darum wird Wärme frei; Vitriolöl oder concentrirte Salpetersäure mit Wasser oder Weingeist vermischt, verdichtet sich beträchtlich, es wird bedeutend Wärme frei. Beim Gefrieren so wie beim Krystallisiren der Salze aus ihren wässerigen Lösungen wird Wärme frei. Löst man das krystallisirte Glaubersalz in mehr Wasser, so mufs, weil die feste Form jetzt in die tropfbarflüssige übergeht, Kälte frei werden.

Das Löschen des Kalks u. s. w wird hierher gerechnet, doch erscheint hierbei oft weit mehr Wärme, als der Theorie nach frei werden könnte.

### b) Die gebundene Wärme wird frei beim Uebergang der Körper aus der Dampf- und Luftform in die tropfbarflüssige und feste.

Die Wärme, die zur Dampfbildung nöthig war, mufs, wenn die Dampfform verloren geht, wieder erscheinen. Es müssen also 456° R.

Wärme frei werden, wenn Wasserdampf tropfbarflüssig wird, und 1 ℔ Wasserdampf von 80° bildet mit $5\frac{2}{3}$ ℔ Wasser von 0° $6\frac{2}{3}$ ℔ Wasser von 80°. — Erhitzung des Kühlwassers. — Benutzung der Wasserdämpfe zum Trocknen, Abdampfen und Destilliren.

Bei Condensation der Gasarten wird weniger Wärme frei, und die dabei erscheinende Wärme mufs zum Theil auf Rechnung der Affinität gestellt werden. Werden Gasarten gemischt, und es entsteht ein fester Körper, so wird Wärme frei. — Salzsaures- und Ammoniakgas bilden festen Salmiak unter Wärmeentwickelung. Bei Absorption der Gasarten von tropfbarflüssigen Körpern entsteht Wärme. — Salzsaures Gas, Ammoniakgas und Wasser.

Die beim Verbrennen sich entwickelnde Hitze gehört nur zum Theil hierher.

**§. 296.** Die angeführten Gesetze gelten überhaupt nur, in sofern Formumänderung der Körper durch Zu- und Ableiten freier Wärme erfolgt, oder wenn bei gegenseitiger Einwirkung der Körper nur *schwache Affinität* thätig ist (bei chemischen Gemengen).

Bei *energischer* chemischer Thätigkeit wird *immer Wärme frei*, und die Wärmeentwicklung steht mit der Gröfse der Affinität im Verhältnifs.

Bei chemischen *Verbindungen* wird oft eine grofse Menge Wärme entbunden, obgleich feste Körper tropfbar- oder ausdehnsamflüssig werden. Die Wärmecapacität des Produkts ist nicht selten gröfser, als die Summe der Capacitäten der verbundenen Körper vor ihrer Vereinigung war; wo also nach den angeführten Gesetzen Kälte entstehen müfste. Selbst bei raschen chemischen *Trennungen*, welche Verminderung der Cohäsion zur Folge haben, wird zuweilen Wärme frei. Die dabei stattfindenden Formumänderungen können aber die durch Affinität erzeugte Wärme zum Theil vermindern oder vermehren.

Die gröfste Menge Wärme wird beim *Verbrennen* (siehe Verbrennung) entwickelt. Man mifst die dabei freiwerdende Wärme entweder, indem Eis durch die entwickelte Wärme geschmolzen wird (Eisapparat von *Lavoisier*) und man die Menge des gebildeten Wassers wiegt, oder indem man die Dämpfe in Wasser leitet, und die Temperaturerhöhung desselben bemerkt.

Es verbindet sich beim Verbrennen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 ℔ Wasserstoff | mit 8 ℔ Sauerstoff | und schmilzt nach *Dalton* | 320 ℔ Eis v. 0° R. |
| 1 ℔ Holzkohle | - 2,67 ℔ | — — — | 40 ℔ — — |
| 1 ℔ ölbildendes Gas | 3,4 ℔ | — — — | 88 ℔ — — |
| 1 ℔ Kohlenwasserstoffgas | mit 4 ℔ | — — — | 85 ℔ — — |
| 1 ℔ Kohlenoxydgas | - 0,57 ℔ | — — — | 25 ℔ — — |
| 1 ℔ Phosphor | - 1,25 ℔ | — — — | 60 ℔ — — |
| 1 ℔ Schwefel | - 1 ℔ | — — — | 20 ℔ — — |
| 1 ℔ Alkohol | - 2,4 ℔ | — — — | 58 ℔ — — |
| 1 ℔ Aether | - 2,8 ℔ | — — — | 62 ℔ — — |

Nach *Despretz* entwickelt

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Liter Sauerstoffgas beim Verbrennen | mit der nöthigen Menge Wasserstoffgas | 3800° | Wärme. |
| 1 — — — — | mit Kohlenstoff | 4200° | — |
| 1 — — — — | mit Phosphor | 7600° | — |
| 1 — — — — | mit Zinn | 9600° | — |
| 1 — — — — | mit Zink | 10000° | — |

Mit denselben Apparaten läfst sich auch die specifische Wärme messen.

§. 297. Auch durch Adhäsion und mechanische Einwirkung wird Wärme und Kälte erzeugt. Beim Eindringen von Flüssigkeiten in fein zertheilte oder poröse feste Körper, und wenn man durch mechanische Gewalt das Volumen vermindert, wird Wärme frei.

*Pouillet* fand, dafs, wenn fein zertheilte feste Körper (anorganische und organische) mit tropfbaren Flüssigkeiten (Wasser, Weingeist, Aether) befeuchtet werden, die Temperatur um $^1/_6$ bis 8° steige. Die Erhitzung des Platinstaubs durch Wasserstoffgas in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, die Selbstentzündung frisch reducirter Metallpulver bei Berührung mit Luft und manche andere Entzündungen gehören wohl auch zum Theil hierher; indem durch Einsaugen der Gasarten u. s. w. von diesen porösen Körpern eine Temperaturerhöhung eintritt, welche die nachfolgende Entzündung einleitet.

Wird Luft rasch stark zusammengedrückt, so entbindet sich so viel Wärme, dafs sie Feuerschwamm, Schiefspulver u. s. w. entzündet (*Compressions-Feuerzeuge. Salzers Vorrichtung, Schiefspulver durch Compression zu entzünden*). Metalle werden durch anhaltendes Hämmern und Reiben heifs, zuletzt glühend. — Feuerschlagen. — *Rumfords* Versuche beim Bohren der Kanonen. — Tropfbare Flüssigkeiten, die wenig compressibel sind, entwickeln bei starkem Druck ebenfalls, jedoch nur äufserst geringe Menge Wärme. — Luft schnell unter der Luftpumpe verdünnt, bringt beträchtliche Kälte hervor.

Licht entwickelt besonders beim Auffallen auf dunkle Körper mit rauher Oberfläche Wärme. S. Licht. Auch bei elektrischer Thätigkeit wird Wärme entwickelt. Siehe Elektricität.

§. 298. Wie die Wärme häufig die Affinität einleite und ihre Erfolge abändere, ist bereits bei der Verwandtschafts-Lehre abgehandelt worden. Aus dem bis jetzt über die Wärme Vorgetragenen erhellt ferner, wie mannichfaltig ihre Entwicklungsquellen sind, und dafs chemische Thätigkeit und Wärmeentwicklung meistens einander gegenseitig bedingen.

Organische Thätigkeit erzeugt ebenfalls Wärme, so wie ohne ein bestimmtes Maafs Wärme kein organisches Leben möglich ist.

### *Von der Kälte.*

Wird Wärme allein als etwas positives Materielles angenommen, so ist Kälte nur die Negation dieses Princips. Bezeichnet man aber mit warm nur einen *bestimmten Zustand* der Körper, so erhält der Begriff Kälte ebenfalls Positivität. Während durch Wärme die Ausdehnung der Körper vermehrt, ihre Cohäsion vermindert wird, und, wenn die Wärme unfühlbar wurde, vermehrte Beweglichkeit ihrer Theilchen, der flüssige Zustand eintritt, wodurch das Streben der Körper sich zu verändern, ihre Affinität u. s. w. vermehrt wird, so wirkt Kälte dieser Ausdehnung und Beweglichkeit der Theilchen entgegen: die Körper zeigen in der Kälte das Streben zum *Festwerden, sich zu gestalten,* und in ihrem Zustande zu beharren. Die Erscheinungen beim Flüssigwerden und Festwerden der Körper erklären sich so aus einer gegenseitigen Wirkung ihrer innen wohnenden Kräfte, welche durch Einflufs von aufsen — warme oder kalte Umgebung — modificirt, die flüssige oder feste Form bewirken.

Wenn eine gesättigte heifse Salzlösung erkaltet, und die Krystallisation tritt schnell ein, so entwickelt sich häufig beträchtlich viel Wärme, so dafs sie die Temperatur der Umgebung bedeutend übertrifft, ja sogar oft hinreicht, einen Theil des eben erst entstandenen festen Salzes wieder zu lösen. Was veranlafst nun die Salzlösung, so vielen Wärmestoff auszustofsen? Die Krystallisationsfähigkeit? Diese mufs aber eine positive Kraft

seyn, — das Gestaltungsprincip. — Denn mit dem Ausdruck *Eigenschaft* ist nichts erklärt. Man kann die Erscheinungen der Wärme und Kälte auch durch Annahme einer kaltmachenden Materie und Läugnen des Wärmestoffs erklären.

Uebermaafs von Wärme und Kälte wirken *beide* zerstörend auf das organische Leben.

### B) *Von dem Lichte.*

§. 299. Die Ursache, welche in unserm Auge die Empfindungen der Helle verursacht, nennen wir Licht.

Licht macht allein möglich, dafs wir mit dem Auge sehen und so die Lage, Gestalt, Gröfse, Farbe und Bewegung der Körper beurtheilen können. — Abwesenheit des Lichts ist Finsternifs. — Das Licht ist nur durch das Auge wahrnehmbar.

Für einen Blinden ist das Licht gleichsam nicht vorhanden.

### *Weitere Wirkungen — Eigenschaften — des Lichts, und Entwicklungsquellen desselben.*

§. 300. Das Licht verbreitet sich — wie die strahlende Wärme, — vom leuchtenden Punkte aus, nach allen Richtungen in geraden Linien — Strahlen — mit gröfster Schnelligkeit.

Das Licht gelangt von der Sonne zur Erde in 8 Minuten und 13,2 Secunden. Es bewegt sich anderthalb Millionen Mal schneller als eine abgeschossene Kanonenkugel, und 750000 Mal schneller als der Schall, daher erfolgt der Schall aus einiger Entfernung erst nach dem Lichte. — Blitz und Donner. — Trotz dieser aufserordentlichen Schnelligkeit äufsert das Licht keine mechanische Wirkung bei seinem Auffallen auf die Körper. — Nach *Thomson* würde das Gewicht eines Millionentheilchens von einem Gran noch alles zerschmettern, gegen das es anschlüge. Das Licht ist also gewichtslos (S. 85).

§. 301. Das Licht nimmt wegen seiner nach allen Seiten divergirenden Verbreitung ab, wie das Quadrat der Entfernung vom leuchtenden Orte zunimmt.

Je entfernter also ein Körper vom leuchtenden Orte ist, um so weniger Lichtstrahlen fallen auf ihn, und der Körper erscheint uns in demselben Maafse kleiner. — Scheinbare und wirkliche Gröfse; Zusammenlaufen langer geradlinigter Alleen. — Nähe und Ferne der Körper. — Vom Sehwinkel.

§. 302. Das Licht durchdringt mehrere Körper; sie heifsen *durchsichtige* — Luft und Dampf, viele tropfbare Flüssigkeiten, Glas u. s. w.

Das Licht kann die durchsichtigen Körper von allen Seiten durchdringen, ohne sich zu stören, oder eine Veränderung in dem Körper zu veranlassen. Dieses und ähnliches Andere zeigt, dafs das Licht sich im Raume verbreitet — im Raume wirkt, — ohne ihn zu erfüllen.

Manche Körper lassen das Licht nicht durch sich hindurchwirken, sie heifsen *undurchsichtige* Körper.

Der dem einfallenden Lichte abwärts gekehrte unerleuchtete Raum hinter undurchsichtigen Körpern heifst *Schatten*. (Vom Halbschatten.)

Körper, welche das Licht nur zum Theil durchlassen,

heifsen durchscheinend; — Horn u. s. w. — Es gibt indessen keinen vollkommen durchsichtigen und wohl auch keinen vollkommen undurchsichtigen Körper. — Wasser in dicken Massen wird undurchsichtig, sehr fein zertheiltes Gold durchscheinend (?). — Zerstörung der Durchsichtigkeit durch aufgehobene Continuität der Körper. — Photometer.

§. 303. Fällt das Licht auf undurchsichtige Körper, so wird es zum Theil zurückgeworfen. Auch durchsichtige Körper werfen einen Theil Licht zurück, wenn es aus einem andern Medium sie trifft. Das *Zurückwerfen (reflexio)* des Lichtes ist um so vollständiger und reiner, je glätter die Oberfläche der farblosen undurchsichtigen Körper ist. Körper, welche das Licht möglichst rein zurückwerfen, heifsen *Spiegel*. Rein spiegelnde Flächen sind eigentlich unsichtbar. Sie lassen nur die erleuchteten Gegenstände wahrnehmen, welche sich in ihnen abbilden und durch Reflexion in unser Auge gelangen. Nur undurchsichtige Körper mit mehr oder weniger rauher matter Oberfläche, die das Licht verworren zurückwerfen, können deutlich gesehen werden.

Die Reflexion des Lichts geschieht nach denselben Gesetzen wie das Zurückwerfen elastischer Körper, des Schalls und der strahlenden Wärme. — Fällt ein Lichtstrahl senkrecht auf eine spiegelnde Ebene, so wird er in sich selbst zurückgeworfen: fällt er in schiefer Richtung auf, so wird er in entgegengesetzter Richtung zurückgeworfen, so zwar, dafs der Reflexionswinkel dem Einfallswinkel gleich ist. Man hat es daher in seiner Gewalt, die Lichtstrahlen nach beliebigen Richtungen reflectiren zu lassen, — sie zu sammeln oder zu zerstreuen. Hierauf gründen sich die Einrichtungen der hohlen und erhabenen Spiegel. — Hohle Spiegel sammeln die parallel auffallenden Sonnenstrahlen in einen Punkt — Sammelpunkt — Brennpunkt. — Gegenstände, welche vor diesem Punkte sich befinden, erscheinen stärker erleuchtet und vergröfsert; im Sammelpunkte selbst ist das Bild unendlich grofs. Aufserhalb dem Brennpunkte kreuzen sich die Lichtstrahlen, und das Bild erscheint verkehrt, anfangs vergröfsert, und in dem Maafse, als die Lichtstrahlen auseinander fahren, kleiner. — Erhabene Spiegel zerstreuen das Licht und verkleinern aus dem Grunde das Bild. — Unregelmäfsig gekrümmte Spiegel.

§. 304. Geht ein Lichtstrahl (besonders durch einen engen Raum) an dichten undurchsichtigen Körpern vorbei, so wird seine Richtung etwas ab- den dichten Körpern zugelenkt. Das Licht wird *gebeugt (inflectirt)*.

§. 305. Tritt das Licht unter einem schiefen Winkel aus einem dünnern Medium in ein dichteres, oder aus einem dichtern in ein dünneres, so wird seine Richtung beim Eintreten in das andere Medium abgelenkt, und zwar, wenn es aus einem dünnern Medium in ein dichteres tritt, — z. B. das Sonnenlicht aus der Luft in Wasser, — so wird es dem Einfallsloth, der Perpendiculäre, zugelenkt; tritt es aus einem dichteren in ein dünneres, so wird es vom Einfallsloth ab-, der Horizontale zu-, gelenkt. Man nennt diese Ablenkung des Lichts von seiner Richtung die *Brechung* desselben *(refractio)*. — Aufser der Dichtigkeit ist auch die *Brennbarkeit* der Medien von Einflufs auf die Brechung des Lichtes. Je brennbarer die Körper sind, um so stärker brechen sie im Verhältnifs ihrer Dichtigkeit das Licht. — Wasserstoffgas, Diamant.

Die Brechung des Lichts ist die Ursache, dafs wir die Körper häufig nicht an ihrem wirklichen Orte erblicken. Es erscheinen uns z. B. Gegenstände unter dem Wasser höher, als sie wirklich sich befinden. Ein gerader Stab schief in Wasser getaucht, scheint gebrochen. — Eine Münze in eine undurchsichtige Schale gelegt, so dafs sie aus einer gewissen Stellung nicht mehr sichtbar ist, wird sichtbar, wenn Wasser in die Schale gegossen wird. — Schiefsen der Fische. — Da die Luft, als compressible Flüssigkeit, durch die auf ihr liegenden Theile im Verhältnifs ihres Gewichts (Spannung) gedrückt wird, und defshalb an Dichte gegen die Erde zu, immer zunimmt (§. 108.), so wird ein schief in die Atmosphäre eintretender Lichtstrahl beständig der Perpendiculäre zu gebrochen, und wir sehen die Gegenstände am Himmelsraum, welche nicht gerade über unserm Zenith stehen, nie an ihrem wirklichen Orte, sondern immer höher. — Wir sehen Sonne, Mond und Sterne, ehe sie wirklich aufgegangen, und wenn sie schon untergegangen sind. — Dämmerung. — Da die Luft in ihrer Spannung und folglich in ihrer lichtbrechenden Kraft veränderlich ist, so erscheinen uns ferne Gegenstände am Horizont bald höher, bald tiefer, — hohe entfernte Gebirge erscheinen und verschwinden. —

Die Refraction des Lichts gibt uns, so wie die Reflexion, Mittel an die Hand, den Lichtstrahlen durch verschiedene Medien eine beliebige Richtung zu geben. Man kann auf ähnliche Weise die Strahlen sammeln oder zerstreuen. — Gläser mit hohler Oberfläche zerstreuen das Licht. Convexe Gläser sammeln es. — Die Gestalt der durchsichtigen Körper mufs also die entgegengesetzte seyn, wie die der undurchsichtigen bei der Reflexion, wenn sie ähnlich wirken sollen. Hierauf gründet sich die Einrichtung der Vergröfserungs- und Verkleinerungsgläser. (Brillen, Linsen, Brenngläser, Perspective, Mikroscope u. s. w. — Das Auge. — Unregelmäfsig gekrümmte Gläser.

§. 306. Alle durchsichtigen Krystalle, welche nicht zum regulären Krystallsystem gehören, brechen die Lichtstrahlen doppelt, d. h. jeder Lichtstrahl, der sie trifft, wird beim Eintreten in dieselben in zwei gespalten. — *Doppelte Strahlenbrechung.* — Rhomboidaler Kalkspath (Isländischer Doppelspath), salpetersaures Natron, chromsaures Bleioxyd u. m. a. —

§. 307. Eine merkwürdige Art Brechung erleidet das Licht, wenn man es durch ein dreiseitiges gläsernes Prisma fallen läfst. Die Strahlen treten beim Herausgehen etwas auseinander, sie erleiden eine verschiedene Brechung, werden zerstreut, und bilden ein *aus sieben Farben bestehendes Farbenbild,* welches, von den am stärksten gebrochenen Strahlen angefangen, folgende Farbenreihe hat: *Violett, dunkelblau, hellblau, grün, gelb, orange, roth.* Einige nehmen nur blau, gelb und roth als einfache Farben an, die übrigen seyen gemischte.

Die Farbenzerstreuung wird häufig wahrgenommen, wenn Licht aus der Luft auf durchsichtige prismatische oder kuglige Körper fällt. Die Bildung des Regenbogens gründet sich hierauf u. s. w. — Auch bei der Lichtbeugung (§. 304.) entstehen häufig Farben. — Schillern.

Werden die 7 Farben mit einer convexen Linse oder einem Hohlspiegel aufgefangen, so erscheint im Sammelpunkt wieder weifses Licht. — Polarisirung des Lichts. — Hervorrufen entgegengesetzter Farben, wenn man eine Weile auf eine bestimmte Farbe und dann auf Weifs blickt, — eingebildete Farben. — Nachempfindung des Licht- und Farbeeindrucks. — Von den gefärbten Schatten.

Die weitere Ausführung über die Verbreitung des Lichts gehört in das Gebiet der *Optik, Katoptrik* und *Dioptrik.*

Licht- und Farbentheorien von *Newton, Euler, Göthe* u. a. Neuere Undulationstheorie; über Lichtwellen, Interferenzen u. s. w.

§. 308. Einige Körper entwickeln Licht, man nennt sie *selbstleuchtende*, die Sonne — Fixsterne. — Körper die kein Licht entwickeln, heifsen dunkle Körper, die Planeten. Diese können nur durch das Licht leuchtender Körper, welches sie reflectiren, gesehen werden. Der Unterschied zwischen leuchtenden und nicht leuchtenden Körpern ist indessen nur relativ; denn es gibt keinen Körper, welcher nicht unter gewissen Umständen selbstleuchtend werden kann.

§. 309. Die Quellen der Lichtentwicklung sind sehr mannichfaltig, und gröfstentheils denen der Wärmeentwickelung analog. Dahin gehört:

a) *Lichtentwicklung* durch *Wärme.* Alle Körper werden durch gesteigerte Erhitzung zugleich leuchtend; *sie glühen.* Die Gasarten ausgenommen, welche eine höhere Temperatur erfordern, kommen die Körper ungefähr bei gleicher Temperatur ins Glühen. — Grade des Glühens: *Dunkel-* und *Hellrothglühen, Weifsglühen.*

b) *Reiben, Druck* und *Stofs* bringen aufser Wärme auch häufig Leuchten hervor. — Feuerschlagen.

Manche Körper bedürfen nur einer geringen Einwirkung durch Wärme, Druck u. s. w., um in den leuchtenden Zustand zu kommen, wie Diamant, viele Salze, Steine, Zucker u. s. w. Besonders *feste Körper* von *hellen Farben.* (Flufsspath zeigt sich unter andern durch Erwärmen bis nicht ganz zum Dunkelrothglühen ziemlich leuchtend.)

c) *Starke Erleuchtung* durch Sonnenlicht u. s. w. bewirkt in den ebengenannten Körpern ebenfalls die Eigenschaft, schwaches Licht zu entwickeln. — Setzt man sie nämlich den Sonnenstrahlen aus, und bringt sie schnell in's Finstere, so leuchten sie eine Zeitlang schwach fort. Körper, die diese Eigenschaft in hohem Grade haben, nennt man *Lichtträger, Phosphoren, — Lichtmagnete.* Dahin gehören aufser dem *Diamant, Chlorcalcium (Hombergischer Phosphor), Schwefelcalcium (Kantons Phosphor), Schwefelbaryum (Bononischer Leuchtstein), Schwefelantimoncalcium, Schwefelarsenikcalcium* u. v. a.

d) *Elektrische Thätigkeit.* — Siehe Elektricität.

e) *Chemische Thätigkeit.* Häufig ist die chemische Thätigkeit aufser mit Wärme- auch mit Lichtentwicklung verbunden. Die Lichtentwicklung steht mit der Gröfse der Affinität bei chemischen Verbindungen meistens im Verhältnifs, denn nur bei energischer chemischer Thätigkeit erscheint aufser Wärme auch Licht (Verbrennen). Siehe jedoch die Bemerkungen bei dem Artikel: Verbrennen.

Wenn todte organische Körper zerfallen (faulen), so entwickelt sich öfters schwaches Licht. — Leuchten des faulenden Holzes, Verwesen des Fleisches u. s. w.

f) *Organische Thätigkeit.* Einige Pflanzen von lebhaften Farben, wie *Tropäolum majus, Calendula off.*, leuchten zuweilen am Abend nach heifsen hellen Sommertagen, indem sie blitzartige Scheine verbreiten. Ein anhaltendes Leuchten im Dunkeln beobachtete man an mehreren Arten von *Rhizomorpha (R. subterranea, stellata, aidaela) Dematium vio-*

*laceum* u. s. w. (*Treviranus* konnte kein Leuchten an den Pflanzen beobachten. — *Tiedemanns* Zeitschrift für Physiologie Bd. 3. S. 261.) — Mehrere Thiere der niedern Klassen entwickeln schwaches Licht, wie der *Johanniskäfer*, viele *Mollusken*, *Strahlenthiere*, *Quallen* (*Medusen*) u. s. w.

§. 310. Das Licht hat nicht selten einen bedeutenden Einflufs auf die chemische Thätigkeit der Körper. So verbindet sich Chlor- und Kohlenoxydgas zu dem nicht officinellen Phosgengas nur unter Einflufs des Lichts; Chlor- und Wasserstoffgas verbinden sich vorzüglich unter Lichteinwirkung zu Salzsäure. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich vorzüglich unter Lichteinflufs mit organischen Substanzen und verändert sie zum Theil. (Zerstören der meisten organischen Farben durch Licht, Bleichen.) — Häufig bewirkt aber das Licht *Trennung* der durch Affinität verbundenen Körper. — Entwicklung des Sauerstoffs aus vielen reinen oder an Säuren gebundenen Metalloxyden durch Licht. Zerlegung der Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure, des wässerigen Chlors in Sauerstoff und Salzsäure durch Licht; Zerlegung der Kohlensäure durch Licht und lebende Pflanzen. Das Licht bringt zuweilen Veränderungen in Körpern hervor, deren Natur noch nicht erforscht ist. — Phosphor färbt sich im Licht roth, das weifse Hornsilber violett, u. s. w. Unter den farbigen Lichtstrahlen wirken die *dunkeln* am kräftigsten chemisch, während die *hellen* mehr leuchtend und erwärmend wirken.

§. 311. Sehr bedeutend ist auch der Lichteinflufs auf das organische Leben.

Bei völligem Ausschlufs des Lichts ist nur in höchst seltenen Fällen organisches Leben möglich. — Pflanzen werden an dunkeln Orten bleich und vergeilen; sie wenden sich stets dem Lichte zu. Thiere werden bei Ausschlufs des Lichts kraftlos und sterben. — Es haben aber die verschiedenen Pflanzen und Thiere nach ihrer Natur nur ein bestimmtes Maafs Licht zu ihrer Existenz nöthig. Ein Uebermaafs kann zerstörend auf das Leben einwirken.

## *Umwandlung des Lichts in Wärme.*

§. 312. Wenn das Licht auf undurchsichtige, besonders dunkle Körper mit rauher Oberfläche, auffällt, so wird nicht alles Licht zurückgeworfen (§. 30[illegible].), es verschwindet ein Theil; in dem Maafse aber, als das Licht aufhört, sich als solches fortzubewegen, erscheint es als *Wärme*. Vollkommen schwarze Körper mit rauhen Oberflächen werfen fast kein Licht zurück; sie werden darum auch am meisten durch Erleuchtung erwärmt. Erhitzung schwarzer Kleider durch Sonnenlicht; weifse Kleider sind kühler, weil sie fast alles Licht reflectiren.

Auch beim Durchgang des Lichts durch durchsichtige Medien, — Glas u. s. w., — wird ein Theil in Wärme umgewandelt.

Starke Wärme ist immer mit Licht begleitet. (Glühen, §. 309. a.) Hieraus erhellt die nahe Beziehung zwischen Licht und Wärme. — Mehrere Naturforscher erklären die Lichtentstehung durch Wärme, und Wärmeentstehung durch Licht, durch eine Ausscheidung des Lichtstoffes, durch Wärme und Ausscheidung des Wärmestoffs, durch Licht, oder Zerlegung des leuchtenden Lichts in Licht- und Wärmestoff.

Das Licht wirkt also meistens zugleich als Wärme auf die

Körper, und veranlafst, aufser den angeführten eigenthümlichen, ähnliche Veränderungen wie die Wärme. — Hieraus erhellt der bedeutende Einflufs des Lichtes auf die ganze Natur.

§. 313. Licht tritt auf unserm Erdball meistens in Begleitung mit Wärme auf. Selbst das reinste Sonnenlicht wird beim Durchgange durch die Atmosphäre zum Theil in Wärme (strahlende Wärme) umgewandelt. (Andere Ansichten einiger Physiker.) Wenn Wärme und Licht mit gleicher Intensität zugleich auftreten, so nennen wir dieses Phänomen Feuer. Die Flamme einer Kerze ist Feuer.

Ueber die *Finsternifs.*

## C) *Von der Elektricität.*

§. 314. Wenn man Bernstein, Glas, Porcellan, Harz, Siegellack u. s. w. eine kurze Zeit an einem seidenen oder wollenen Lappen, oder einen trockenen erwärmten Bogen Papier mit Cautchuc reibt, so erhalten diese Körper die Eigenschaft, leichte oder feinzertheilte Substanzen, wie Papierschnitzel, Korkkügelchen, Sand, Lycopodium u. s. w., denen sie genähert werden, anzuziehen und nach kurzer Zeit wieder abzustofsen. (Auch durch blofsen Druck erhalten viele Körper, z. B. mehrere Mineralien, diese Eigenschaft.) Man nennt diesen Zustand der Körper den *elektrischen*, von dem alten Namen des Bernsteins, *elektrum*, an dem man diese Eigenschaften zuerst wahrgenommen hat. Das Phänomen heifst *Elektricität.*

Werden durch schickliche Vorrichtungen grofse Flächen in diesen Zustand versetzt, so bemerkt man, aufser dem genannten Anziehen und Abstofsen, wenn man das Gesicht der Fläche nähert, ein Gefühl, als ob Spinngewebe es berührte; wird ein abgerundetes Metall oder der Fingerknöchel der Fläche gehörig genähert, so sieht man einen mit Geräusch schnell überspringenden glänzenden Funken und erhält eine mehr oder weniger stechende Empfindung oder einen erschütternden Schlag; zugleich verbreitet sich ein eigener phosphorischer Geruch.

§. 315. Nicht alle Körper werden durch Reiben auf die gewöhnliche Weise elektrisch. Die Körper, welche durch Reiben elektrisch werden, nennt man *elektrische Körper.* An diesen haftet die Elektricität an den Punkten, wo sie erregt oder hingeleitet wird; sie verbreitet sich nicht auf ihrer Oberfläche gleichförmig und sie sind für die Elektricität undurchdringlich. Sie nehmen durch blofse Berührung mit elektrisirten Körpern nur wenig Elektricität und zwar nur an dem berührten Punkte auf. Sie leiten die erregte Elektricität nicht fort und verlieren sie nicht auf einmal durch Berührung an einem Punkte, sondern nur nach und nach durch öftere Berührung an mehreren Punkten ihrer Oberfläche. Deshalb heifsen

diese Körper auch *Nichtleiter, Isolatoren.* — Zu den vorzüglichsten Isolatoren gehören: Glas, Harz (besonders Schellack), Schwefel, Steinkohle, die meisten Edelsteine, vollkommene Metalloxyde, Wachs, Seide, trockne Baumwolle, Federn, Papier, Wolle, Haare, überhaupt feste durchsichtige Körper (Salze zum Theil ausgenommen); Oele, trockne Luft, u. s. w.

Andere Körper, welche durch Reiben auf die angeführte Art nicht elektrisch werden, nennt man *unelektrische* Körper. Diese haben die Eigenschaft, die erregte Elektricität auf ihrer Oberfläche und durch ihre Masse fortzuleiten; die ihnen an einem Punkte zugeleitete Elektricität verbreitet sich auf ihrer Fläche gleichförmig, und sie verlieren sie durch gehörige Berührung auf einmal vollständig. Man nennt sie darum auch *Leiter;* dahin gehören: alle Metalle, Holzkohle *), besonders feste homogene undurchsichtige Körper, Wasser, alle wässerige Säfte der Pflanzen und Thiere; überhaupt alle wässerige Lösungen, feuchtes Holz, feuchte Luft, Nebel, die Erde u. s. w. Sind Leiter allerwärts von Nichtleitern, Glas, Luft u. s. w. umgeben, dafs sie die an ihnen haftende Elektricität nicht an die Erde oder andere Leiter abgeben können, so nennt man sie *isolirt.*

*Halbleiter* nennt man die Körper, welche die Elektricität schwächer als die genannten fortleiten, wie mehrere Steine (Marmor) u. s. w.

Diese Eintheilung ist aber nur relativ. Die Körper sind nur dem Grade nach verschieden, hinsichtlich ihrer Leitungsfähigkeit für die Elektricität. Es gibt keine vollkommene Nichtleiter. — Isolatoren werden durch Erhitzen zu Leitern u. s. w. — Unelektrische Körper, d. h. solche, die unter keinen Umständen durch Reiben elektrisch werden, gibt es wohl keine. — Isolirte Metalle werden durch Reiben elektrisch. — Ueber *unipolare* und *bipolare Leiter.* —

§. 316. Der isolirenden Eigenschaft der Körper verdanken wir allein die Kenntnifs elektrischer Erscheinungen. Sie gibt uns Mittel an die Hand, die Elektricität in bedeutender Menge zu sammeln. Eine Vorrichtung hiezu ist die *Elektrisirmaschine.* Die Haupttheile derselben sind: ein *beweglicher,* durch eine Kurbel zu drehender *Nichtleiter* — *Cylinder, Kugel* oder *Scheibe* von *Glas, Porcellan* u. s. w., — der an einem *Leiter,* — dem *Reibzeug,* — gewöhnlich ein mit einem Amalgama von Zink, Zinn und Quecksilber, das mit Fett abgerieben wird, überzogenes Kissen, gerieben wird, und ein *isolirter Leiter* — *Conductor,* — ein überall wohl abgerundeter, gewöhnlich hohler metallener, durch Glas von der Erde isolirter Cylinder oder Kugel, dessen dem geriebenen Glase genäherter Theil mit kleinen Spitzen versehen ist oder auch nur eine mäfsig dünne sehr genäherte Metallstange ausmacht, um die erregte Elektricität leicht aufzunehmen. — Beim Dre-

---

*) Vgl. jedoch die Note S. 76. — Ueber die verschiedene Elektricitätsleitung der Metalle vergl. *Pouillet* im Magazin für Pharmacie Bd. 28. S. 260.

hen des Glases oder Porcellans reibt sich dieses an dem Reibzeug, und wird elektrisch; die erregte Elektricität wird von den Spitzen oder der dünnen Stange des Conductors aufgenommen, und verbreitet sich dort gleichförmig. Da der Conductor von der Erde isolirt ist, und die Luft ebenfalls isolirt, so kann die Elektricität nicht entweichen. Leichte, an Fäden hängende Körperchen, — Korkkügelchen u. s. w. — werden von dem elektrisirten Conductor in seiner Nähe angezogen; wird ein Leiter ihm gehörig genähert, so entsteht zwischen beiden ein Funke, und die Elektricität ist verschwunden, wenn der genäherte Leiter nicht isolirt oder grofs genug ist. Isolirt man das Reibzeug und verbindet es mit einem Conductor, so zeigt auch dieses elektrische Eigenschaften. Um mit der Elektrisirmaschine stets neue Mengen der Elektricität zu erregen, darf das Reibzeug und der Conductor des geriebenen Körpers nicht *zugleich* isolirt seyn. — Werden die elektrisirten Conductoren des Reibzeugs und des geriebenen Körpers einander genähert, so entsteht zwischen beiden ebenfalls ein Funke, und alle Elektricität ist verschwunden. Dieses letztere zeigt uns, dafs die Elektricität des Reibzeugs und die Elektricität des geriebenen Körpers einander entgegengesetzt sind, welche beide für sich dieselben elektrischen Erscheinungen äufsern, bei gehöriger Annäherung aber in einander übergehen — einander vernichten — ausgleichen. Eben so verhalten sich Körper, von denen einer durch Harz, Schwefel oder Seide, der andere durch Glas elektrisirt wurde.

Körper, die auf gleiche Art elektrisirt werden, zeigen keine Anziehung. Leichte bewegliche Körper, — an Faden hängende Korkkügelchen — werden bei ihrer Annäherung abgestofsen, es entsteht kein Funke zwischen beiden. Sie behalten nach der Berührung ihre Elektricität. — Einrichtung der *Elektrometer*.

Die beiden entgegengesetzten Elektricitäten heifsen *positive* und *negative* Elektricität, + und — E. Sonst auch Harz- und Glaselektricität, welcher Ausdruck indessen nicht bezeichnend ist, da Glas bald +, bald — E geben kann. Versuch mit einem schwarzen und weifsen seidenen Bande. — Elektrischwerden pulverisirter Körper, wenn man sie durch Siebe von verschiedener Natur laufen läfst. — Unterschied der Wirkungen beider Elektricitäten. Stärkeres Ausströmen der + E in leuchtenden Büscheln, — E zeigt nur leuchtende Punkte. (*Lichtenbergische* Figuren.)

§. 317. Die Wirkung eines elektrisirten Körpers besteht darin, *das Gleichgewicht in einem nicht elektrischen Körper aufzuheben, seinen Gegensatz hervorzurufen und sich mit ihm auszugleichen.* Der elektrisirte Körper wirkt, wie aus dem Bisherigen erhellt, auch durch die Luft in die Ferne. Nach der Anhäufung der Elektricität, Gestalt und übrigen Beschaffenheit des Körpers ist diese Entfernung gröfser oder geringer. Den Raum, in welchem der elektrisirte Körper seine Wirkung äufsert, nennt man *die elektrische Atmosphäre (den elektrischen Wirkungsraum).* Dieser Raum erstreckt sich weiter als die *Schlagweite,* d. h. als der Raum, zwischen

welchem bei elektrisirten Körpern der Funke durch die Luft überspringt. Körper mit rauher Oberfläche, mit Spitzen, vertheilen die Elektricität ungleich. Sie strebt besonders an den Spitzen zu entweichen. Der Wirkungsraum ist an den Spitzen weit gröfser, und es ist gleichviel, ob der elektrische Körper oder ein genäherter Leiter mit Spitzen versehen ist; die Elektricität gleicht sich in jedem Fall weit leichter und in weit gröfserer Entfernung aus. Glatte Cylinder und Kugeln wirken nicht so weit; am kleinsten ist der Wirkungsraum an glatten ebenen Flächen, diese nehmen die Elektricität schwierig an und lassen sie am schwierigsten fahren. — Die *Spannung der Electricität*, d. h. das Streben zur Ausgleichung, steht im Verhältnifs ihrer Menge (Intensität) zu der Oberfläche oder Masse des elektrischen Körpers. — Nutzanwendung dieser Erfahrungen. Man mufs alle Rauhigkeiten, Spitzen, Ecken, vermeiden, die Körper gehörig abrunden und glätten, wenn sie Elektricität lange behalten sollen.

Bringt man in die elektrische Atmosphäre einen abgerundeten nicht elektrischen Leiter, jedoch so, dafs die Elektricität nicht überströmt, so strebt sie vorzüglich sich gegen den genäherten Leiter auszugleichen; gegen die übrige Umgebung ist dieses Streben vermindert, oft ganz unmerklich, wenn der Leiter hinreichend genähert ist und eine im Verhältnifs des elektrisirten Körpers grofse Oberfläche hat. Wird der Leiter wieder entfernt, so ist das allseitige elektrische Streben, die ursprüngliche Elektricität wieder hergestellt. Isolirt man den Leiter vorher, ehe man ihn entfernt, so zeigt er aufserhalb der elektrischen Atmosphäre die *entgegengesetzte Elektricität*. Der elektrisirte Leiter verliert hierbei (wenn vollkommne Isolirung möglich wäre) keine Elektricität. Man ist auf diese Art im Stande einen Körper viel stärker, als es sonst möglich ist, zu elektrisiren. Da sein Streben nur nach einer Richtung geht, so erhält er mehr *Capacität* für die Elektricität. Hierauf gründet sich die Einrichtung der *Verstärkungs-*, *Leidner-* oder *Kleistischen Flaschen*. Sie bestehen aus genäherten Leitern, welche durch eine isolirende dünne Schicht getrennt sind; — Glasscheiben oder dünne gläserne Flaschen, die auf beiden Seiten mit Stanniol belegt sind, und wo ein hinreichend breiter Rand unbedeckt gelassen wird, um das Ueberströmen der Elektricität zu verhindern. — Bringt man den einen Beleg mit der Maschine in leitende Verbindung und elektrisirt ihn, während der andere mit der Erde in leitender Berührung ist, so wird die Flasche, — Scheibe, — geladen. Stellt man sie, indem man den äufsern Beleg anfafst, auf eine isolirende Unterlage, so kann sie abwechselnd auf beiden Flächen mit einem Leiter berührt werden, ohne Elektricität zu verlieren. Bringt man aber beide Flächen in leitende Verbindung, so entsteht ein starker glänzender Funke, und wenn die Leitung durch den Körper geht, so empfindet man einen erschütternden Schlag. Die Elektricität der Flasche ist jetzt verschwunden. NB. Residuum. — *Döbereiners* Vorrichtung, eine kleine Flasche ohne Maschine zu laden, abgebildet Tab. IV. Fig. 21. in *dessen Grundrifs der Chemie*, 2te Aufl., Jena 1826. — *Zerlegbare Flasche.*

Wenn die äufsern und innern Belege von mehreren sol-

cher Flaschen oder Scheiben in leitender Verbindung sind, so nennt man dieses eine *elektrische Batterie.* Durch diese Vorrichtung kann die Elektricität bis zum höchsten Grade der Spannung angesammelt werden. — Werden dem, durch die Luft gehenden Funken feste, Widerstand leistende, Körper in den Weg gestellt, so durchbohrt oder zerschmettert er sie bei hinreichender Stärke. — Durchbohren der Kartenblätter, Durchbohren oder Zerschmettern der Glasscheiben. — Die Wirkung ist gegenseitig, nicht vom elektrischen Körper allein ausgehend; zuweilen bemerkt man 2 Löcher, welche die entgegengesetzte Strömung der beiden El. deutlich zeigen.

§. 318. Wenn der in den elektrischen Wirkungsraum (§. 317.) kommende Leiter isolirt ist; so wird er ebenfalls elektrisch und erhält (am deutlichsten an der dem elektrisirten Körper abgekehrten Seite) die *gleichnamige Elektricität.* Berührt man ihn mit einem Leiter, so verschwindet seine freie Elektricität, entfernt man ihn aber jetzt, nach aufgehobener Berührung, isolirt, so zeigt er aufserhalb der elektrischen Atmosphäre die *entgegengesetzte Elektricität.* Diese Versuche lassen sich, ohne dafs der elektrische Körper Elektricität verliert, vielfach wiederholen. — Die Einrichtung des *Elektrophors, beständigen Elektricitätsträgers,* gründet sich hierauf. (Beschreibung.) — Der Condensator.

§. 319. Die in den vorigen §§. beschriebenen Erscheinungen beruhen auf der *Vertheilung der Elektricität* und alle Erscheinungen der elektrischen Verbreitung lassen sich also nach dem bisher Vorgetragenen auf folgende Gesetze zurückführen:

1) *Gleiche Elektricitäten stofsen sich.*

Man braucht indessen kein wirkliches Abstofsen anzunehmen, wenn 2 leicht bewegliche mit gleicher Elektricität geladene Körper sich von einander entfernen; sondern sie suchen wegen gleichem Zustande gegenseitig nichts, dagegen anderwärts ihren Gegensatz.

2) *Ungleiche Elektricitäten ziehen sich an und gleichen sich bei gehöriger Annäherung oder Berührung aus; — vernichten sich.*

3) *Jeder elektrisirte Körper erregt in einem nicht elektrisirten, welcher in seine Atmosphäre kommt, Vertheilung seiner ruhenden Elektricität, indem er die entgegengesetzte zu binden sucht und die gleichnamige frei macht. Wird diese abgeleitet, so häuft sich in dem Maafse, als Elektricität vom elektrisirten Körper zuströmt, die entgegengesetzte an.*

§. 320. Aufser den angeführten Erscheinungen übt die Elektricität einen bedeutenden Einflufs auf die chemische Thätigkeit der Körper aus. Sie bewirkt Mischung und Zerlegung, ähnlich wie Wärme und Licht, doch oft weit energischer. Wasserstoff- und Sauerstoffgas werden durch den elektrischen Funken zu Wasser vereinigt. Wird Wasser anhaltend elektrisirt, so wird es wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Metalle werden durch Elektricität oxydirt und reducirt. — Entzündung des Weingeistes, Aethers, Schiefspulvers, durch den elektrischen Funken. — Leichte Explodirung des

Knallsilbers durch sehr geringe elektrische Spannung. — Die Elektricität entwickelt neben Licht oft eine bedeutende Wärme. — Hierher gehört besonders der unten abzuhandelnde Galvanismus.

Auf organische Thätigkeit wirkt die Elektricität, in gehörigem Maafse, wohlthätig, und kann selbst als Heilmittel dienen; im Uebermaafse wirkt sie zerstörend. — Tödten durch Blitz.

§. 321. Das Reiben (und Druck) ist aber nicht die einzige Quelle elektrischer Thätigkeit, sondern man kann die Körper auf die mannichfaltigste Art in den elektrischen Zustand setzen, eben so wie Wärme und Licht auf vielfache Art erregt werden können; und es gibt wohl keinen Körper in der Natur, welcher nicht elektrisch werden kann. Daher die §. 315. erwähnte Eintheilung in elektrische und unelektrische Körper in keinem Falle haltbar ist.

Man bemerkt elektrische Thätigkeit bei der *Formumänderung* der Körper. Beim Schmelzen und Festwerden, (z. B. des Schwefels, der Chocolade); beim Verdampfen und bei Gasentwicklungen. — Die hier erscheinende Elektricität ist aber nach neuern Erfahrungen nicht von der Formumänderung, sondern zum Theil von der Reibung (beim Festwerden geschmolzener Substanzen) und chemischer Trennung (beim Verdampfen) herzuleiten. (Vergl. auch *Pouillet* im Magaz. für Pharmac. Bd. 22. S. 324.)

*Erwärmung*, besonders ungleiche, bewirkt in manchen Körpern elektrische Vertheilung. Dahin gehören mehrere Krystalle, die nach dem Polaritätsgesetz gebildet, oder unsymmetrisch abgestumpft sind, wie *Turmalin*, *Boracit* u. s. w., diese zeigen beim Erwärmen an ihren entgegengesetzten Enden die entgegengesetzten Flektricitäten. *Krystallelektricität.* Die Fähigkeit, durch Erwärmen elektrisch zu werden, hat vorzüglich *Brewster* in neuerer Zeit an vielen Krystallen, sowohl natürlichen als künstlichen, wahrgenommen. (Vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 10. S. 293.)

Auch Metalle zeigen, wenn sie ungleich erwärmt oder abgekühlt werden, elektrische Eigenschaften.

*Chemische Thätigkeit* ist häufig von elektrischen Erscheinungen begleitet. Es entwickelt sich häufig im Augenblick, wo sich zwei Körper verbinden, eine geringe Menge Elektricität. Eben so sind chemische Trennungen öfters mit Elektricitätsentwicklung begleitet. Eine Menge hierher gehöriger Thatsachen hat besonders in neuesten Zeiten *Bequerell* geliefert, welche in den *Annales de chimie*, Schweiggers Journal, Poggendorfs Annalen u. s. w. bekannt gemacht wurden.

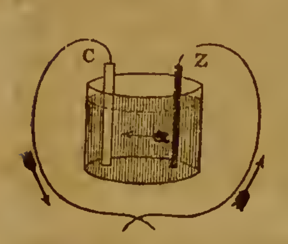
Bei *organischer Thätigkeit* wird ebenfalls Elektricität wahrgenommen. Hierher gehören vorzüglich einige Fische, wie die *Zitterrochen* (*Torpedo Narke, unimaculata, marmorata, Galvanii*), der *Zitteraal* (*Gymnotus electricus*), *Zitterwels* (*Malapterurus electricus*). — S. Bd. 2. — Diese Thiere haben die Eigenschaft, willkührlich elektrische Schläge zu ertheilen, wenn sie berührt werden.

*Bloſse Berührung verschiedenartiger oder gleichartiger Körper von unterschiedener Temperatur u. s. w.* erregt schon elektrischen Gegensatz; *Elektricität durch Berührung, Contactelektricität.* Hierher zählte man sonst den *Galvanismus.*

*Galvanismus.*

§. 322. Auch durch die chemische Einwirkung von Säuren und alkalischen Lösungen auf Metalle wird Elektricität erregt. Die aus dieser Quelle abstammende Elektricität unterscheidet sich, wie wir gleich sehen werden, in mannichfacher Hinsicht von der bisher betrachteten gewöhnlichen Maschinenelektricität, und wird mit dem Namen des *Galvanismus* bezeichnet.

Fig. 1.

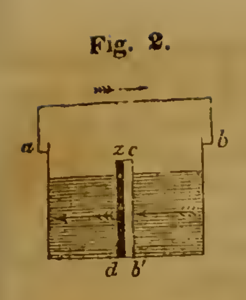



Taucht man eine Zinkplatte *z.* und eine Kupferplatte *c.* (Fig. 1.) in ein mit Säure gefülltes Gefäſs, und bringt die beiden Dräthe, welche an die Platten angelöthet sind, in metallische Berührung, so geht fortwährend ein Strom positiver Elektricität von der Zinkplatte durch die Flüssigkeit zur Kupferplatte, und von dieser durch die Dräthe wieder zur Zinkplatte zurück. Ein Strom negativer Elektricität bewegt sich gerade in entgegengesetzter Richtung. Die Quantität der Elektricität, welche hier cirkulirt, ist ungleich bedeutender als die, welche durch die Elektrisirmaschine erzeugt wird, allein sie hat eine so geringe Spannung, daſs, wenn man die Dräthe nur etwas von einander entfernt, die Cirkulation des Stroms aufhört, während die gewöhnliche Elektricität, je nachdem sie gröſsere oder geringere Spannung hat, noch auf mehr oder weniger bedeutende Entfernungen von einem Drath zum andern überspringen würde. Während die Maschinenelektricität mit Leichtigkeit durch den menschlichen Körper hindurchzudringen im Stande ist, wird der durch obigen Apparat erzeugte Strom durch denselben gänzlich gehemmt, so daſs, wenn man den menschlichen Körper als verbindendes Glied zwischen die beiden Dräthe einschaltet, der Lauf der Elektricität aufhört. Erst durch die Combination vieler einfacher Ketten erlangt der galvanische Strom so viel Spannung, daſs er durch den menschlichen Körper hindurchgeht.

§. 323. Der wesentliche Unterschied zwischen Maschinenelektricität und Galvanismus ist also der, daſs bei der ersteren eine geringe Quantität Elektricität von hoher Spannung, bei der letzteren aber eine groſse Quantität von schwacher Spannung thätig ist. Geringe Wirkung der galvanischen Elektricität auf das Elektrometer.

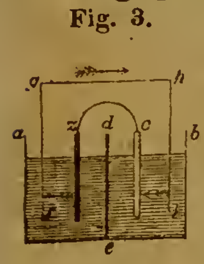
§. 324. Die einfachen Apparate zur Erzeugung des Galvanismus nennt man *einfache galvanische Ketten.* Eine Form derselben

Fig. 2.




ist Fig. 1. abgebildet; auch die Figuren 2 und 3 stellen solche dar. In Fig. 2. ist *z.* eine Zinkplatte, und *c.* eine Kupferplatte, welche aufeinander gelöthet sind. Diese beiden Platten sind so in einen Kasten von trocknem Holze eingefügt, dafs derselbe dadurch in zwei Zellen getrennt wird; diejenigen Zellenwände, welche den Platten gegenüberstehen, sind mit Metall bekleidet, und durch den Metalldrath *ab* mit einander verbunden. So lange diese Verbindung besteht, und die Zellen durch eine Säure gefüllt sind, bewegt sich durch den Apparat der positive Strom in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, und der negative Strom in der entgegengesetzten. Fig. 3. stellt ein Gefäfs dar, welches

Fig. 3.

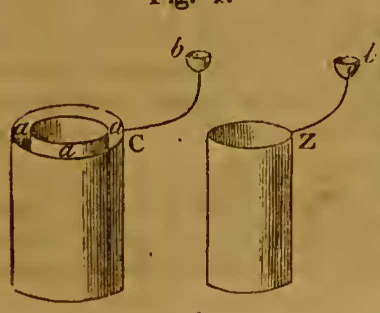



durch die Scheidewand *de* in zwei Zellen getheilt ist; in der einen befindet sich die Kupferplatte *c*, die durch einen Drath mit der Zinkplatte *z*, welche in der andern Zelle sich befindet, verbunden ist. Sobald das eine Ende des Drathes *fghi* in die Flüssigkeit der einen, das andere Ende aber in die der andern Zelle eingetaucht wird, cirkulirt der positive Strom in der Richtung der Pfeile.

§. 325. Die Quantität der Elektricität, welche durch eine solche Vorrichtung in Bewegung gesetzt wird, verhält sich unter übrigens gleichen Umständen gerade wie die Gröfse der metallischen Oberflächen, welche sich in der Säure gegenüberstehen. Die Wirkung nimmt um so mehr zu, je näher sich die Metallplatten stehen, d. h. je kürzer der Weg ist, den der Strom durch die Säure zu durchlaufen hat.

Zu solchen Versuchen, bei denen eine grofse Quantität von Elektricität nöthig ist, kann man mit Vortheil den Fig. 4.

Fig. 4.




abgebildeten Apparat anwenden. C stellt ein durch zwei Kupfercylinder, welche unten miteinander verbunden sind, gebildetes Gefäfs vor. Der Raum *aaa* zwischen beiden Cylindern ist bestimmt, die erregende Säure und den Zinkcylinder *z* aufzunehmen, der aber durch einen Ring von trocknem Holz vor der unmittelbaren Berührung mit dem Kupfer geschützt seyn mufs. Sowohl an dem Zink- als Kupfercylinder sind Dräthe angelöthet, an denen sich die Näpfchen *bb* befinden, die mit Quecksilber gefüllt werden. Die metallische Verbindung zwischen Kupfer und Zink wird dadurch hergestellt, dafs man das eine Ende eines Drathes in das eine, das andere in das andere Quecksilbernäpfchen eintaucht.

Eine andere Art einfacher Ketten, durch welche eine grofse Quantität Elektricität erregt wird, ist *Hare's Calorimotor;* er besteht aus einer langen Zink- und einer ähnlichen Kupferplatte, welche so um einander gewunden werden, dafs jede Oberfläche der Zinkplatte einer Kupferoberfläche gegenübersteht. Damit keine unmittelbare Berührung zwischen Kupfer und Zink stattfindet, müssen die Platten durch Holzstücke oder Tuchscheiben u. s. w. getrennt seyn.

Kupfer und Zink sind nicht die einzigen Metalle, welche man zur Construction voltaischer Ketten anwenden kann, sie sind nur die gebräuchlichsten; je zwei verschiedene Metalle combinirt, wie in obigen Apparaten, geben einen galvanischen Strom. Der positive Strom geht stets von dem Metall, welches am stärksten angegriffen wird, durch die Flüssigkeit zum andern. Die Wirkung ist um so stärker, je mehr die Säure auf das eine und je weniger sie auf das andere wirkt; defshalb ist Silber und Zink wirksamer als Kupfer und Zink; die aller wirksamsten Ketten lassen sich aus Platin und Zink construiren. Sogar aus einem Metall und einer Flüssigkeit lassen sich voltaische Apparate construiren, wenn man nur macht, dafs dasselbe auf der einen Seite stärker angegriffen wird, als auf der andern. Ist z. B. Fig. 5. z eine Zinkplatte, welche auf der linken Seite rauh, auf der rechten aber polirt ist, und die das Gefäfs wie die Platten in Fig. 2. in zwei Zellen theilt, so wird, wenn man dieselbe Flüssigkeit in beide Zellen giefst, die rauhe Seite stärker angegriffen, und ein positiver Strom cirkulirt in der Richtung der Pfeile.

Fig. 5.

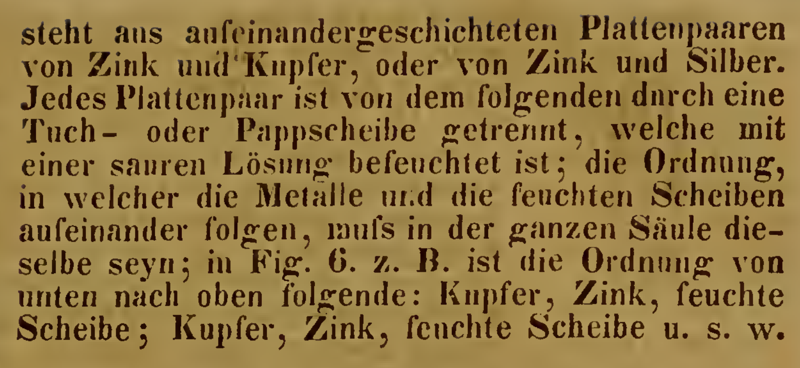


Läfst man auf die beiden Seiten einer Metallplatte zwei verschiedene Flüssigkeiten einwirken, welche das Metall verschieden stark angreifen, so entsteht ein galvanischer Strom, sobald man die beiden Flüssigkeiten in leitende Verbindung bringt; der positive Strom geht stets von der am stärksten angegriffenen Seite durch die Flüssigkeit zu der andern. (Z. B. Kupfer, auf der einen Seite Kali oder Natron, auf der andern eine Säure.)

Die Flüssigkeit, welche man in der Regel zur Erregung galvanischer Ketten anwendet, besteht aus 200 Theilen Wasser, 4½ Theilen Vitriolöl und 4 Theilen Salpetersäure. Hat man zu manchen Versuchen eine kräftigere Wirkung nöthig, so mufs man mehr Säure anwenden.

§. 326. Die Spannung galvanischer Ströme, welche durch die beschriebenen Apparate hervorgebracht werden, ist sehr gering; man kann sie jedoch durch Combination mehrerer einfacher Ketten erhöhen. *Zusammengesetzte Ketten.* Die erste zusammengesetzte Kette, die man kannte, war die *voltaische* Säule, nach ihrem Erfinder *Volta* genannt. Fig. 6. Sie be-

Fig. 6.



steht aus auſeinandergeschichteten Plattenpaaren von Zink und Kupfer, oder von Zink und Silber. Jedes Plattenpaar ist von dem folgenden durch eine Tuch- oder Pappscheibe getrennt, welche mit einer sauren Lösung befeuchtet ist; die Ordnung, in welcher die Metalle und die feuchten Scheiben auſeinander folgen, muſs in der ganzen Säule dieselbe seyn; in Fig. 6. z. B. ist die Ordnung von unten nach oben folgende: Kupfer, Zink, feuchte Scheibe; Kupfer, Zink, feuchte Scheibe u. s. w.

Andere zusammengesetzte Ketten, bei welchen die erregende Flüssigkeit in besondern Gefäſsen oder Zellen enthalten ist, heiſsen *Trogapparate.* Fig. 7. ist ein solcher Apparat, der durch Combination solcher einfacher Ketten gebildet wird, wie eine in Fig. 2. abgebildet ist. Die Combination mehrerer einfacher Ketten, von der in Fig. 1. abgebildeten Art, geben den Apparat Fig. 8.

Fig. 7.

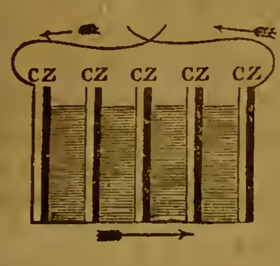
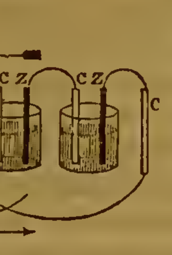



Fig. 8.




Einen sehr praktischen Trogapparat stellt Fig. 9. dar: an einem Brett von Holz sind mehrere Plattenpaare von Zink und Kupfer in derselben Ordnung an einander gereiht, so daſs, wenn man sie in ein Gefäſs eintaucht, welches in mehrere Zellen abgetheilt ist, jede Zelle eine Zink- und eine Kupferplatte enthält. Die Kupferplatte einer jeden Zelle ist durch einen Kupferstreiſen mit der Zinkplatte der vorhergehenden verbunden. Der neueste von *Faraday* construirte Apparat ist besonders zu chemischen Zersetzungen anwendbar. Eine Zinkplatte ist mit einer Kupferplatte von doppelter Länge zusammengelöthet, wie Fig. 10. *a*, und dann in die Form gebogen,

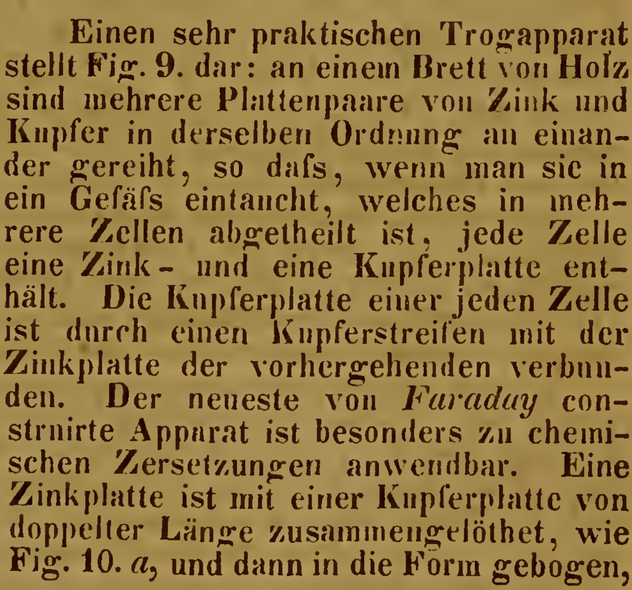


Fig. 9.



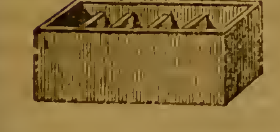


Fig. 10. *a*

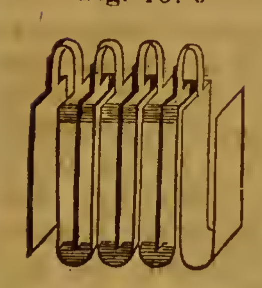


Fig. 10. *b*



wie Fig. 10. *b* zeigt. Mehrere solche Plattenpaare werden nun zu einer zusammengesetzten Kette vereinigt, indem man sie wie Fig. 10. *c* aneinanderreiht, so dafs immer eine Zinkplatte zwischen den gegenüberstehenden Seiten einer und derselben umgebogenen Kupferplatte zu stehen kommt. Jede Zinkplatte mufs vor der unmittelbaren Berührung mit der ihr gegenüberstehenden Kupferplatte durch kleine Korkstückchen getrennt werden. Zur Isolirung der gegeneinander überstehenden Kupferplatten zweier aufeinander folgender Plattenpaare reicht es hin, eine Lage Kartenpapier dazwischen zu bringen. Die so geordneten Platten sind an einem Brett von trocknem Holz befestigt, und werden in ein Gefäfs eingetaucht, welches die erregende Flüssigkeit enthält.

Fig. 10. *c*



An jedes der beiden Enden eines solchen zusammengesetzten Apparates (galvanische Batterie) ist ein Drath angelöthet. Der Strom fängt an zu cirkuliren, sobald diese beiden Dräthe in metallischen Contact gebracht werden. Siehe Fig. 6, 7 und 8.

§. 327. Nachdem wir die Apparate kennen gelernt haben, welche zur Hervorbringung des Galvanismus dienen, können wir zur Betrachtung seiner Wirkungen übergehen.

Der Drath, welcher am Zinkende einer voltaischen Kette angelöthet ist, zeigt am Elektrometer eine Divergenz mit negativer, der mit dem Kupferende verbundene aber mit positiver Elektricität. Die Wirkung ist nur dann einigermafsen bedeutend, wenn die Kette aus *vielen* Plattenpaaren besteht.

§. 328. Berührt man die entgegengesetzten Enden einer aus *vielen* Plattenpaaren bestehenden voltaischen Batterie mit befeuchteten Händen, so fühlt man einen heftigen Schlag. Die Stärke des Schlags nimmt mit der Zahl der Plattenpaare ab. (*Neeffs* Blitzrad.) Der Schlag von 20 Plattenpaaren ist kaum fühlbar. Auch auf die Nerven frischgetödteter Thiere wirkt der galvanische Strom, indem er sie in Zuckungen versetzt. Durch die Zuckungen, welche eine zufällig gebildete galvanische Kette in einem Froschschenkel erregte, wurde der Galvanismus von einem italiänischen Arzte *Galvani*, Professor der Anatomie zu Bologna, im Jahr 1790 entdeckt.

§. 329. Bringt man die beiden Drathenden einer kräftigen, aus vielen Plattenpaaren bestehenden Batterie nahe an einander, so schlägt vor der förmlichen Berührung ein *Funken* über.

§. 330. Läfst man einen galvanischen Strom durch ganz feine Metalldräthe hindurchgehen, so werden sie dadurch so erhitzt, dafs sie glühend werden, und wenn die Wirkung stark genug

ist, sogar schmelzen. Selbst dünne Platindräthe lassen sich durch galvanische Ströme schmelzen, wenn die Quantität der cirkulirenden Elektricität nur grofs genug ist. Es kommt dabei nur auf die Gröfse der Platten und nicht auf ihre Anzahl an. (*Hare's* Calorimotor.) Geht ein solcher Strom durch dünne Metallblättchen, so verbrennen sie unter lebhaftem Funkensprühen.

§. 331. Besonders wichtig sind die chemischen Wirkungen der galvanischen Kette. Während der galvanische Strom durch eine einfache oder geschlossene Kette cirkulirt, wird das Wasser der erregenden Flüssigkeit fortwährend zersetzt; das Wasserstoffgas steigt beständig von den Kupferplatten auf, während das Sauerstoffgas an den Zinkplatten ausgeschieden wird und Zinkoxyd bildet, welches sich in der Säure auflöst. (Das käufliche Zink enthält häufig andre Metalle mechanisch eingemengt, dadurch bilden sich beim Eintauchen in die Säure kleine Ketten, welche die Auflösung des Zinks befördern, ohne zur Bildung des Stroms der Kette beizutragen.) Diese Zersetzung findet jedoch nicht allein zwischen den Zink- und Kupferplatten statt. Taucht man in ein Gefäfs mit Wasser die beiden Dräthe ein, welche mit den beiden Enden der Batterie verbunden sind, so dafs sie sich nahe einander gegenüberstehen, ohne sich zu berühren, so wird das zwischen ihnen befindliche Wasser zersetzt, vorausgesetzt, dafs die Batterie aus so viel Plattenpaaren besteht, dafs die Intensität des Stroms grofs genug ist, um das Wasser zu durchdringen. Je weiter die Dräthe von einander entfernt sind, je weiter also der Weg ist, den der Strom durch das Wasser zurückzulegen hat, desto gröfser mufs die Spannung des Stroms seyn. An dem mit dem Zinkende verbundenen Drathe (dem negativen Pole) scheidet sich Wasserstoff aus, an dem mit dem Kupferende verbundenen Drathe (dem positiven Pole) scheidet sich Sauerstoff aus. Sind die Dräthe von Kupfer oder von einem noch leichter oxydirbaren Metall, so wird der eine Drath durch das ausgeschiedene Sauerstoffgas oxydirt; wendet man Dräthe von Silber, Gold oder Platin an, so steigt das Sauerstoffgas eben so in Bläschen in die Höhe wie das Wasserstoffgas. Dem Volumen nach wird doppelt so viel Wasserstoffgas als Sauerstoffgas ausgeschieden.

Das Wasser ist nicht der einzige Körper, welcher durch den galvanischen Strom zersetzt wird; fast alle zusammengesetzte Körper, die man in flüssigem Zustande der Wirkung der Säule aussetzte, wurden eben so zerlegt; namentlich wässerige Lösungen von Salzen. Die Metalle, die meisten brennbaren Substanzen, die Alkalien und Erden, so wie die Oxyde der eigentlichen Metalle, werden am negativen Pole ausgeschieden, während Sauerstoff, Chlor und Säuren am positiven ausgeschieden werden. Weil man glaubte, dafs jeder Pol solche Substanzen anzöge, die in einem entgegengesetzt elektrischen Zustande sich befinden, so nannte man die ersteren *elektropositive*, die letztern *elektronegative* Körper.

Da der galvanische Strom im Stande ist, Elemente zu trennen, welche durch die kräftigste Verwandtschaft an einander gebunden sind, so bietet die galvanische Kette dem Chemiker ein treffliches Reagens dar. Mit Hülfe der galvanischen Batterie machte *Davy* die so wichtige Entdeckung von der Zusammensetzung der Alkalien.

§. 332. Die ausgezeichnetsten Entdeckungen in diesem Felde verdanken wir dem englischen Physiker *Faraday*. Er zeigte, dafs die bisherige Meinung, als äufserten die Pole anziehende und abstofsende Kräfte auf die Elemente der zu zerlegenden Körper, ganz falsch sey. Er nannte die Pole *Elektroden*: (Wege, durch welche der galvanische Strom in den zu zerlegenden Körper, das *Elektrolyt*, hinein und heraustritt.) Die wichtigsten Gesetze der elektrochemischen Zersetzung, welche *Faraday* entdeckte, sind folgende:

1) Nicht alle zusammengesetzte Körper sind Elektrolyte, d. h. nicht alle werden durch die directe Wirkung des Galvanismus zerlegt. Wasser und Chlorwasserstoffsäure z. B. sind Elektrolyte, Salpetersäure und Ammoniak nicht, denn sie werden nur durch secundäre Wirkung, d. h. mit Hülfe der Zersetzung des Wassers der Lösung zerlegt.

2) Bei den Salzen scheint zwar das Verhältnifs der Zusammensetzung keinen Einflufs auf die Zerlegbarkeit zu haben; solche Körper jedoch, welche nur aus zwei Elementen bestehen, sind nur dann Elektrolyte, wenn sie aus einfachen chemischen Aequivalenten zusammengesetzt sind.

3) Ein einfaches Element hat durchaus kein Bestreben, sich nach einer Elektrode hin zu bewegen, was doch der Fall seyn müfste, wenn die Pole anziehende und abstofsende Kräfte auf dasselbe äufserten. Ein Beweis dafür, dafs die Pole solche Kräfte nicht haben, liegt auch darin, dafs z. B. das ausgeschiedene Wasserstoffgas von dem Pol, an welchem es frei wird, nicht zurückgehalten wird, sondern sich als Gas entbindet.

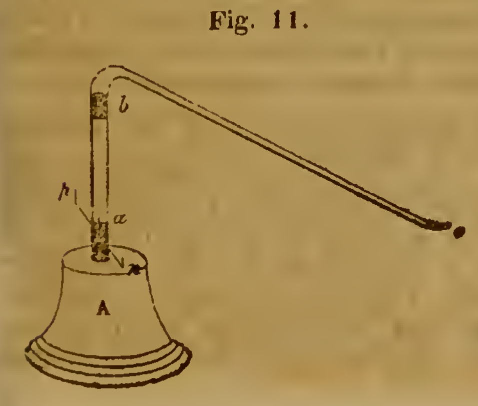
4) Es ist nicht nöthig, dafs der elektrische Strom durch metallische Oberflächen in die zu zerlegende Flüssigkeit eintritt. Wasser, Luft u. s. w. können auch Elektroden seyn.

5) Viele Körper, welche im festen Zustand den galvanischen Strom isoliren, leiten ihn, wenn sie flüssig werden, und werden dabei zersetzt. Eis z. B. isolirt den galvanischen Strom, Wasser leitet ihn und wird zersetzt. Chlorblei, Chlorsilber u. s. w. werden im geschmolzenen Zustand durch den galvanischen Strom zerlegt. Die Zersetzung ist demnach gewissermafsen das Mittel, durch welches der galvanische Strom durch diese Körper hindurchzugehen im Stande ist.

6) Der Grad der Intensität des galvanischen Stroms, welcher zur Zersetzung nöthig ist, ist für verschiedene Körper verschieden. Iodkalium z. B. wird schon durch einen weniger intensiven Strom zerlegt als Wasser.

7) Die Zersetzung zwischen den Elektroden ist der Quantität der Elektricität porportional, welche in einer gegebenen Zeit zwischen ihnen hindurchgeht. Die Gröfse der Zersetzung steht auch in einem genauen Verhältnifs zu der Menge des Zinks, welche in jeder Zelle verzehrt wird; vorausgesetzt, dafs nicht mehr Zink verzehrt wird, als nöthig ist, um den galvanischen Strom zu erzeugen. Ist das Zink unrein, so bilden sich an seiner Oberfläche kleine galvanische Ketten, welche ebenfalls das Wasser zersetzen; man erkennt diefs daran, dafs nicht nur an der Kupferplatte, sondern auch an der Zinkplatte Wasserstoffblasen aufsteigen. Diese locale Wirkung hat keinen Einflufs auf die Bildung des Hauptstroms, und macht, dafs mehr Zink verzehrt wird, als zur Erzeugung desselben nöthig ist. (Amalgamation der Zinkplatten vermindert die locale Wirkung. Die vollkommensten Batterien sind die aus amalgamirten Zinkplatten und Platinplatten construirten.) Zerlegt man Wasser, Chlorsilber, Chlorblei oder Chlorzinn durch einen galvanischen Strom, so findet man folgende merkwürdige Thatsache: Die Quantität des in jeder Zelle (zur Bildung des Stroms nothwendig) verzehrten Zinks verhält sich zu den aus Wasser, Chlorsilber, Chlorblei und Chlorzinn an der negativen Elektrode ausgeschiedenen Quantitäten von Wasserstoffgas, Silber, Blei und Zinn wie 32,3 zu 1 : 108 : 103,6 : 57,9 und zu den an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Quantitäten Sauerstoffgas und Chlor wie 32,3 zu 8 : 35,4. Diese Zahlen aber, welche *Faraday* elektrochemische Aequivalente nennt, stehen in demselben Verhältnifs zu einander, wie die Atomgewichte von Zink, Wasserstoffgas, Silber, Blei, Zinn, Sauerstoffgas und Chlor. Durch andere Versuche der Art hat *Faraday* den Satz bestätigt gefunden, dafs die Quantitäten der zwischen den Elektroden ausgeschiedenen Elemente sich unter einander, und zu der Quantität des in jeder Zelle verzehrten Zinks sich wie die Atomgewichte derselben verhalten. (In gewöhnlichen Ketten, in welchen locale Wirkung stattfindet, wird natürlich mehr Zink verzehrt.) Um die Quantität der entbundenen Elemente, wenn dieselben gasförmig sind, genau zu messen, hat *Faraday* mehrere Apparate beschrieben, die er *Volta - Elektrometer* nennt. Eines derselben ist Fig. 11 abgebildet. Die Elektroden *a b* (aus Platinplatten bestehend) befinden sich in einer Glasröhre, welche die Flüssigkeit enthält. Die entbundenen Gase entweichen durch den gebogenen Theil der Röhre und werden über *c* in einer graduirten Röhre aufgefangen.

Fig. 11.



*Geschichtliches und Theorie des Galvanismus.*

§. 333. *Galvani*, der erste Entdecker galvanischer Wirkungen, glaubte, die Zuckungen in dem Froschschenkel seyen dadurch zu erklären, dafs er annahm, die verschiedenen Theile der Muskeln befänden sich in einem entgegengesetzt-elektrischen Zustand, wie die bei den Belegungen einer Leidner Flasche; durch die Anwendung der beiden Metallplatten, meinte er, glichen sich die beiden Elektricitäten aus.

§. 334. *Volta* glaubte, die Elektricität würde durch die Berührung der beiden Metalle erzeugt. Er construirte zuerst die voltaische Säule; die erregende Flüssigkeit betrachtete er nur als Leiter der durch den Metallcontact erzeugten Elektricität; er übersah dabei die chemischen Wirkungen der Kette.

§. 335. Diese Ansicht wurde bald von vielen Physikern bekämpft, namentlich von *Wollaston*, welcher die chemische Theorie aufstellte. *A. de la Rive* bestätigte *Wollaston's* Ansicht durch viele Versuche. Er zeigte, dafs die Richtung des Stromes nicht von dem Verhalten der Metalle gegeneinander, sondern von der Art und Weise abhängt, wie die Flüssigkeit auf dieselben einwirkt. In einer aus Zinn und Kupfer construirten Kette z. B. geht der positive Strom vom Zinn durch die Flüssigkeit zum Kupfer, wenn die erregende Flüssigkeit eine Säure ist; taucht man die Platten aber in eine ammoniakalische Lösung, so geht der positive Strom umgekehrt vom Kupfer durch die Lösung zum Zinn. *Faraday* hat die glänzendsten Beweise für die *Wollaston'sche* Ansicht gegeben, besonders durch folgenden Versuch. In ein Gefäfs, welches eine saure Lösung enthält, wird eine oben umgebogene Zinkplatte *a* eingetaucht, auf welche bei *x* ein mit Iodkalium befeuchtetes Stückchen Papier gelegt wird. In der Flüssigkeit steht der Zinkplatte eine Platinplatte *b* gegenüber, an welcher ein umgebogener Drath *s* angelöthet ist, welcher das Papier bei *x* berührt. In diesem Apparat circulirt der positive galvanische Strom in der Richtung des Pfeils, wie die Zersetzung des Iodkaliums bei *x* beweist, ohne dafs metallischer Contact stattfindet.

Fig. 12.

§. 336. Die *zambonische Säule* wird häufig als Beweis für die Elektricitätserregung durch Metallcontact angeführt; sie besteht aus übereinander geschichteten Paaren von Zink- und Silberscheibchen, welche durch Papierstückchen getrennt, und wie in einer voltaischen Säule geordnet sind. Sie ist merkwürdig wegen ihres Vermögens, Anziehungen und Abstofsungen der gewöhnlichen Elektricität bemerklich zu machen, kann aber weder Zersetzungen noch andere charakteristische

Wirkungen des galvanischen Stroms hervorbringen. Sie beweist nur, dafs durch Metallcontact eine ganz geringe Quantität von Elektricität erzeugt wird, die aber bei weitem nicht hinreicht, die aufserordentlichen Wirkungen der voltaischen Kette zu erklären. Sie liefert demnach durchaus kein Argument gegen die jetzt wohl von allen Physikern angenommene Ansicht, dafs die Quelle der Elektricität der voltaischen Kette in der chemischen Einwirkung der erregenden Flüssigkeit auf die Metalle zu suchen sey.

§. 337. *Faraday* hat gezeigt, dafs die Zersetzung zwischen den Elektroden nicht von anziehenden und abstofsenden Kräften der Pole herrühre; auf welche Weise aber der galvanische Strom diese Zersetzung hervorbringt, kann man auf dem gegenwärtigen Standtpunkt der Wissenschaft noch nicht genügend erklären. Wenn auch *Faraday* keine neue Theorie über diesen Punkt aufstellte, so hat er doch grofses Verdienst um die Wissenschaft, weil er so viele Thatsachen feststellte, und durch Wegräumung der früheren falschen Ansichten einer neuen richtigen Theorie Platz machte, und ihr den Weg bahnte.

Ueber die magnetischen Wirkungen des Galvanismus siehe unten beim *Elektromagnetismus.*

## *Von dem Magnetismus.*

§. 338. Ein Eisenerz, *Magneteisen* (natürlich vorkommendes Eisenoxyduloxyd), hat öfters (besonders wenn es eine Zeitlang an der Luft gelegen ist,) die Eigenschaft Eisen anzuziehen. Man bemerkt diese anziehende Kraft vorzüglich an 2 entgegengesetzten Endpunkten des Fossils. Diese Punkte nennt man die *Pole des Magnets.* Streicht man mit einem dieser Pole einen Eisenstab einige Mal in derselben Richtung, so erhält das Eisen — oder Stahl — selbst magnetische Eigenschaften. Dieses magnetische Eisen ertheilt, wie der natürliche Magnet, dem Eisen oder Stahl Magnetismus. Es wird *attractorisch,* d. h. zieht Eisen u. s. w. an. Nicht magnetisches Eisen, welches nur vom Magnet gezogen wird, heifst *retractorisch.* Verfertigung künstlicher Magnete; Armirung. Unterstützt man den Schwerpunkt des Magnets so, dafs seine Pole nach allen Seiten horizontal beweglich sind, so wird ein Pol nach Norden zu sich bewegen, während der andere sich gegen Süden wendet. Sie erhalten defshalb die Namen *Nord-* und *Süd-Pol* (Magnetnadel, Compafs). Die Richtung ist aber nicht aller Orten genau nach Nord und Süd, sondern nach der geographischen Lage des Orts u. s. w. mehr oder weniger nach Osten oder Westen abgelenkt. Man nennt dieses die *Abweichung (declinatio)* der Nadel. Läfst eine Nadel, die sich vor dem Streichen horizontal bewegt, auch Beweglich-

keit nach oben und unten zu, so neigt sich nach dem Streichen der Nordpol der Erde zu, so dafs er gleichsam durch das Streichen schwerer wird; dieses heifst die *Neigung (inclinatio)* der Magnetnadel. — Auch die Neigung der Magnetnadel ist nach der Oertlichkeit verschieden. — Jenseits der Linie neigt sich der Südpol nach unten. Die Abweichung und die Neigung ist auch an denselben Orten veränderlich.

Nähert man die gleichnamigen Pole zweier Magnetnadeln, so stofsen sie sich ab, und die ungleichnamigen ziehen sich an. Es gelten also für den Magnetismus ähnliche Gesetze, wie für die Elektricität. Die Wirkung des Magnetismus beschränkt sich aber nur auf dieses Anziehen ungleichnamiger und Abstofsen gleichnamiger Pole, und das Anziehen des nicht magnetischen Eisens (Nickels und Kobalts, welche Metalle sich ebenfalls in Magnete umwandeln lassen). Alle übrigen Körper afficirt der Magnetismus nicht, so wie auch seine Wirkung durch keinen des Magnetismus unfähigen gehemmt wird; nur Eisen schwächt sie. (*Barlow's* neutralisirende Platte.) — (Nach neuesten Erfahrungen schwächen allerdings auch nicht magnetische Körper die magnetische Kraft in die Ferne, wenn sie in den Wirkungsraum gebracht werden. S. auch unten.) Auch ist der Magnetismus an sich durch keinen Sinn wahrzunehmen; wir erkennen sein Daseyn nur aus seiner anziehenden Kraft gegen Eisen (Kobalt und Nickel). *Coulomb* hat schon früher gefunden, dafs kleine Nadeln von nicht magnetischen Metallen, Glas, Kreide, Holz u. s. w., wenn sie, frei schwebend, zwischen den entgegengesetzten Polen zweier Magnete gehalten werden, *momentan* magnetische Eigenschaften erhalten. Es konnte aber die Gegenwart einer geringen Menge von Eisen diesen Magnetismus bewirken. — *Arago* zeigte aber in neuesten Zeiten aufs Entscheidendste, dafs nicht magnetische Substanzen Einflufs auf die Magnetnadel äufsern. So hört nach seiner Beobachtung eine schwingende Magnetnadel bälder auf zu schwingen, wenn sie mit einem Kreise von Kupferdraht umgeben ist, als aufserdem. — Eine in einem Glaskasten verschlossene Magnetnadel kommt zum Schwingen und Rotiren, wenn eine etwa einen Zoll unter derselben befindliche, horizontal gestellte Kupferscheibe schnell um ihre Axe gedreht wird; ähnlich wirken andere nicht magnetische Metalle; so wie überhaupt alle Körper, selbst Wasser, unter diesen Umständen Einflufs auf die Magnetnadel äufsern *). Aehnlichkeit des Magnetismus mit der Schwere. — Unterschied beider.

§. 339. Um das Eisen magnetisch zu machen, ist es nicht gerade nöthig, dafs man es mit einem Magnete bestreiche; sondern Streichen mit unmagnetischem Eisen, Stofs, Schlag, Erhitzen und schnelles Abkühlen, der elektrische Funke, das violette Licht des Prisma's (die Versuche von *Moser* und *Ries* [Poggendorffs Annalen Bd. 16. S. 563] machen dieses höchst unwahrscheinlich), oft schon langes Liegen in der Richtung des magnetischen Meridians, erregen Magnetismus im Eisen. Einflufs des Magnetismus auf eiserne Waagbalken. Der Magnetismus wird also auf ähnliche Art wie Licht, Wärme und Elektricität erregt. Auch zeigt schon jedes Stück Eisen von nicht

---

*) S. Mag. f. Pharm. Bd. IX. S. 300. Bd. XI. S. 147.

ganz unbeträchtlicher Länge, wenn es senkrecht auf der Erde steht, an dem der Erde zugekehrten Ende Nordpol, an dem aufwärts gekehrten Südpol.

### *Elektromagnetismus.*

§. 340. In der Physik Epoche machend ist die 1820 von *Oerstädt* gemachte Entdeckung, dafs die *geschlossene* galvanische Kette magnetische Eigenschaften zeigt. — Nähert man nämlich den Schliefsungsdraht der Magnetnadel in der Richtung ihres Meridians zur Seite etwas oben so, dafs von Zink zu Kupfer der Schliefsungsdraht von Nord nach Süd geht, so weicht der Nordpol der Nadel nach *West* ab. Nähert man den Schliefsungsdraht unten, so wendet sich der Nordpol nach *Süd.* Verwechselt man die Platten, Kupfer nach Nord, Zink nach Süd, so findet das Umgekehrte Statt; macht der Schliefsungsdraht mit dem magnetischen Meridian einen rechten Winkel, so zeigt die Nadel keine Abweichung. — Diese wichtige Entdeckung hat bereits schon zu höchst interessanten Erfahrungen geführt, deren weitere Ausführung in das Gebiet der Physik gehört; welche uns aber die nahe Verwandtschaft der Elektricität zum Magnetismus auffallend lehren. Namentlich hat man in neuester Zeit mittelst der geschlossenen galvanischen Kette Magnete von aufserordentlicher Stärke construirt. Ein hufeisenförmig gebogenes Stück *geschmeidigen* Eisens wird mit *dickem* Kupfer- oder Messing-Draht *vielfach* umwunden und die Enden des Drahts mit den Polen der galvanischen Kette in Verbindung gesetzt. Im Augenblick der Schliefsung ist das Eisen ein sehr starker Magnet, der nach der Gröfse und Stärke des Apparats 12, 20, 100 bis 700 ℔ und mehr trägt; so wie die Kette geöffnet wird, verschwindet der gröfste Theil des Magnetismus. Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an, aber der erregte Magnetismus ist bleibend. (Vergl. *Schweiggers* Journal Bd. 58. S. 273. und Magazin für Pharmacie Bd. 32. S. 269.) — *Ampère's* Versuch.

### *Thermomagnetismus (Thermoelektricität).*

*Seebeck* machte später die merkwürdige Erfahrung, dafs je 2 mit einander verbundene verschiedenartige Metalle, wenn sie *ungleich erwärmt* werden, einen gleichen Effect auf die Magnetnadel ausüben. Man verbinde die Enden eines 2 — 3'' langen und 1'' breiten Wismuthplättchens mit einem bügelförmig gebogenen Streifen Kupferblech so, dafs man es bequem in der Hand fassen kann. Erwärmt man nun *eines* der beiden zusammengelötheten Enden und hält das Wismuth in der Richtung des magnetischen Meridians *über* die Nadel, dafs das erwärmte Ende nach Norden steht, so weicht der Nordpol nach West. Hält man es *unter* die Nadel, so ist Abweichung nach Osten gegeben. Das Umgekehrte findet Statt, wenn das erwärmte Ende nach *Süden* steht. Auch ein einzelnes Metall äufsert ähnliche Eigenschaften, wenn es ungleich erhitzt oder erkältet wird. Diese Erscheinungen gehören eigentlich den S. 110 erwähnten elektrischen an. (Vergl. Magazin für Pharm. Bd. 8. S. 245.) *V. Yelin* bemerkte zuerst, dafs bei rein chemischer Thätigkeit sich magnetische (elektrische) Erscheinungen äufsern. (*Gilberts* Annalen 1823. Stück 3. S. 340. — Diese Versuche reihen sich eigentlich *Bequerells* Beobachtungen an, und die neuern Versuche zeigen, dafs die Magnetnadel das empfindlichste Elektrometer ist.

— Der *Multiplicator.*) Ob der Magnetismus Einflufs auf die Affinität äussert, ist bis jetzt noch nicht bestimmt ausgemittelt. *Murray's* und *Rendu's* Versuche haben sich später nicht bestätigt. Dagegen machte *Faraday* in neuester Zeit die interessante Entdeckung, dafs durch Magnetismus, sowohl denjenigen, der durch die geschlossene galvanische Kette erzeugt wird, als auch den eines gewöhnlichen starken Magnets, zwar schwache, aber deutliche elektrische Erscheinungen hervorgerufen werden, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs bei hinreichender Verstärkung der Apparate diese Elektricität Einwirkung auf die Affinität ausübt. — **Hypothesen über den Magnetismus.**

# ERSTER THEIL

## der practischen Pharmacie,

welcher

***die Einrichtung der Apotheke, die Geräthschaften und pharmaceutischen Arbeiten im Allgemeinen abhandelt.***

§. 341. Die jetzt zu beschreibende Einrichtung der Apotheke, die Beschreibung der Geräthschaften und pharmaceutischen Arbeiten im Allgemeinen, werden, nachdem die nöthigsten Lehrsätze der Physik und Chemie, die Eigenschaften der Körper, ihre Veränderungen und Erscheinungen im Allgemeinen, abgehandelt sind, um vieles klarer, daher jene Hülfswissenschaften vorausgeschickt wurden.

§. 342. *Apotheke* heifst das Gebäude, worin Arzneimittel und Arzneien (§. 2.) zubereitet, aufbewahrt und abgegeben werden. Sie hat 3 Hauptabtheilungen, das *Laboratorium*, die *Aufbewahrungsorte der Arzneimittel-Vorräthe* und die *Officin.*

§. 343. Das Laboratorium ist derjenige Ort, worin die Arzneimittel, zum Theil auch Arzneien, zubereitet werden. Es mufs geräumig, hell, luftig und feuerfest seyn. Es enthält die nöthigen Oefen — eine Dörre — (Behälter zum Trocknen und Digeriren — Trockenkammer, die auch von dem Laboratorium getrennt seyn kann) und die übrigen zur Bereitung der Arzneimittel nothwendigen Geräthschaften. Die Oefen müssen zweckmäfsig geordnet seyn, so dafs sie den möglichst kleinsten Raum einnehmen und hinreichend Zugang gestatten. Die übrigen Geräthschaften müssen in gehöriger Menge und guter Qualität vorräthig seyn, und was leicht beweglich ist, nicht täglich gebraucht wird, und von den sich entwickelnden Dünsten im Laboratorium leidet, sollte an einem besondern, von dem Laboratorium entfernten Orte aufbewahrt werden.

Die *Stofskammer*, worin Kräuter, Wurzeln u. s. w. zerschnitten und die trocknen Materialien zu Pulver gestofsen werden, ist in gut eingerichteten Apotheken von dem Laboratorium getrennt; sie mufs hell und trocken seyn. Sie enthält die Mörser, Siebe u. s. w., welche nach Bedarf vorräthig seyn müssen.

§. 344. Die Vorrathskammern bestehen:

1) aus der *Materialkammer*, wo die meisten trockenen, rohen und zubereiteten, Arzneimittelvorräthe aufbewahrt werden. Zweckmäfsig wird sie in den obern Etagen des Hauses angebracht. Sie mufs verschliefsbar, hell und trocken seyn. Die Arzneimittel

werden in wohlschliefsenden Schubladen, Kästen, Büchsen, gläsernen und porcellanenen Flaschen aufbewahrt. Die Behälter müssen deutlich beschrieben und alphabetisch geordnet seyn. Das blofse Numeriren nach einem Catalog taugt nichts.

Von der Materialkammer ist in gröfseren Apotheken die *Kräuterkammer* getrennt. Sie enthält die grofsen Vorräthe inländischer Kräuter, Blumen und Wurzeln in grofsen Kästen oder Tonnen, die wohl verschlossen seyn müssen. (Zarte, leicht veränderliche Blumen, wie *Flores Verbasci* u. s. w., werden auch im Grofsen in Gläsern aufbewahrt. Sehr zweckmäfsig für die meisten Kräuter und Blumen sind Behälter von *Weifsblech,* welche mit wohl schliefsenden Deckeln versehen sind. Sie halten sich darin Jahre lang unverändert.) Vor dem Einflufs der Witterung mufs sie möglichst gesichert seyn. Uebrigens gilt von ihrer innern Einrichtung dasselbe, was bei der Materialkammer erwähnt wurde.

2) aus dem Wasserkeller *(aquarium)*, dieser ist ein kühler, luftiger, nicht ganz vom Tageslicht erhellter Ort, gewöhnlich ein Keller, oder ein trockner kühler Ort, worin die destillirten Wasser, Salben, Syrupe, Spiritus, Tinkturen u. s. w. aufbewahrt werden. Für Spiritus und Tinkturen hat man zweckmäfsig eine eigene kühle Kammer — Essenzenkammer. — Auch hier mufs alles gehörig geordnet, beschrieben und verschlossen seyn.

§. 345. Die *Officin* — gewöhnlich *Apotheke* im engern Sinne genannt — begreift dasjenige Locale in sich, wo die Arzneimittel meistens nur in kleinen Mengen aufgestellt sind, und die *Arzneien* nach den Verordnungen der Aerzte oder im sogenannten Handverkauf abgegeben werden.

Sie mufs geräumig und hoch seyn, (allzuhoch ist jedoch unbequem: eine Höhe von 12 Fufs ist meistens hinreichend) ferner trocken, kühl und hell; doch ist es gut, wenn keine Sonnenstrahlen hineingelangen können, daher sie, wo möglich, von Norden her erhellt seyn sollte.

Die Arzneimittel werden nach ihrer Beschaffenheit in zweckmäfsigen Gefäfsen aufbewahrt. Dünnflüssige Substanzen, wie destillirte Wässer, Spiritus, Tinkturen, Oele u. s. w., werden in Gläsern, die besonders bei flüchtigen mit wohlschliefsenden Glasstöpseln versehen seyn müssen, aufbewahrt. — Die Gläser müssen stark seyn, nach Verhältnifs des Gebrauchs der Arzneimittel u. s. w., die gehörige Gröfse und eine gefällige Form haben. Die zweckmäfsigste Form ist wohl die cylindrische. Zähe dickflüssige Substanzen, wie Syrupe, Extracte, Salben u. s. w. kommen in dauerhafte Gefäfse von Porcellan oder Steingut. Die Form ist nach Beschaffenheit der Substanz verschieden; zu Syrupen werden bauchige, sich in einen cylindrischen Hals verengernde Gefäfse mit auswärts gebogenem Rand, oder einem Ausgufs versehen, gewählt; zu Extracten und Salben Cylinder mit weiter Oeffnung. Sie werden mit Deckeln u. s. w. wohl verschlossen. — Feste rohe Artikel werden theils in gutschliefsenden, am besten mit Deckeln versehenen, Schubladen, theils in hölzernen cylindrischen Büchsen aufbewahrt. Starkriechende Substanzen, als Bisam, Kampher u. s. w., verwahrt man am besten in Glas oder Porcellan, worin auch die meisten trocknen chemischen Präparate aufbewahrt werden. Gefäfse, die die Arzneimittel mit schädlichen Theilen verunreinigen könnten, z. B. kupferne, zinnerne, sind zum Aufbewahren derselben durchaus zu verwerfen.

Alle Gefäfse müssen deutlich beschrieben und rubrikenweise so geordnet seyn, dafs sie leicht zu finden sind, damit sich ein neu ankommender Gehülfe schnell orientiren kann. Die gebräuchlichern Arzneimittel sollen in der Nähe des Receptirtisches aufgestellt seyn, wodurch das schnellere Arbeiten sehr erleichtert wird. — Stark und heftig wirkende Arzneimittel sollten zusammengestellt und besonders alphabetisch geordnet seyn (sie durch auffallende Etiquetten auszuzeichnen, möchte vielleicht zu Mifsbrauch

Anlafs geben). — Offenbare Gifte müssen in einem eigenen verschlossenen Behälter — *Giftschrank* (welcher zugleich die nöthigen Geräthschaften, Wagen, Löffel, Mörser u. s. w. enthält) — aufbewahrt werden.

In der Apotheke ist der *Receptirtisch*, worauf die Arzneien zubereitet werden. Er mufs stark, im Verhältnifs zur Gröfse der Apotheke und des Geschäftes geräumig, und so gestellt seyn, dafs er vom Tageslicht gut erhellt wird, und den Zugang uberall gestattet. Er enthält Schubladen und Fächer, worin Papier, Stopfer, Medicingläser, oft auch mehrere Arzneimittel, die man fast immer zur Hand haben mufs, u. s. w. aufbewahrt werden.

Die *Wagen*, welche zum Theil an eigenen Wagehaltern oder sonst aufgehängt, am Receptirtische sich befinden, müssen exact und sehr empfindlich seyn. Der Waghalken ist ein gleicharmiger Hebel (S. 19), der sich um seinen Ruhepunkt (2 nach unten zugeschärften Zäpfchen) auf seiner Unterlage (Hypomochlion), die beide von gehärtetem Stahl seyn müssen, bewegt. Der Bewegungspunkt (Ruhepunkt) mufs etwas oberhalb dem Schwerpunkt (S. 19) befindlich seyn, sonst schnappt die Wage bei dem geringsten Gewichte gleich über. Uebrigens mufs die Reibung, so viel wie möglich, durch Poliren u. s. w. vermindert werden; je geringer diese ist, um so empfindlicher ist die Wage (auch darf der Zapfen bei raschem und starkem Ueberschnappen nicht verrückt werden). Wagen mit längern Armen sind unter gleichen Umständen empfindlicher als Wagen mit kürzern. Die beiden Arme des Wagebalkens müssen vollkommen gleichlang seyn, sonst ist die Wage unrichtig (S. 19). Messingene Wagebalken sind besser als eiserne, sie rosten nicht so leicht, und erleiden keinen Einflufs vom Magnetismus (§. 338). Die Wagschalen sind von Messing, Horn, Elfenbein, Silber u. s. w. (gut vergoldete, oder Schalen von Platin, wären sehr zweckmäfsig, wenn die Preise nicht zu hoch wären). — Man hat *Tarirwagen*, die zum Wiegen in Gefäfsen dienen. Sie hängen an Wagehaltern am Receptirtische, die Schalen sind mit starken Bügeln am Balken verbunden. Die Tarirwagen mit verschiebbarem Sattel sind sehr bequem. Die *Handwagen* dienen zum Wiegen trockner Substanzen; ihre Schalen hängen an Schnüren. Man hat sie von den kleinsten Granwagen, die vorzüglich empfindlich seyn müssen, bis zu Wagen, die 1 Pfund tragen, in der Apotheke. Gröfsere Wagen hängen in der Materialkammer u. s. w. — Ueber die Behandlung der Wagen.

Das Gewicht der Apotheker ist von dem bürgerlichen verschieden: das *Medicinalpfund (libra)* in Deutschland hält 12 Unzen, die *Unze (uncia)* 8 Drachmen, die *Drachme (drachma)* 3 Scrupel, der *Scrupel (scrupulus)* 20 Gran (nach alt-französischem Gewicht 24 Gran). Das Gewicht eines *Grans (granum)* wird ungefähr dem Gewichte eines Pfefferkorns gleich geschätzt.

Das Verhältnifs des Medicinalgewichts zum Civilgewicht ist nicht überall gleich. In den meisten deutschen Staaten ist das Quentchen fast 1 Drachme, 4 Quentchen sind 1 Loth oder beinahe ½ Unze; das Civilpfund hat 32 Loth oder nicht völlig 16 Unzen. Dieses ist aber nicht aller Orten gleich. Das bairische Civilpfund ist schwerer, auch das neue bairische Medicinalgewicht ist etwas schwerer, als das in andern deutschen Staaten gebräuchlichere nuruberger. 12 Unzen bairisches Medicinalgewicht wiegen 32 Gran mehr als 12 Unzen nürnberger Gewicht. Das neue preussische Medicinalgewicht ist mit dem preufs. Civilgewicht regulirt, so dafs die Unze genau 2 Loth und das Pfund Med. Gewicht ¾ Pfund Civilgewicht beträgt. Das preufsische Medicinal-Gewicht verhält sich zum nürnberger = 246 : 260. Das bairische Medicinalgewicht ist nach dem neuen französischen Gewicht regulirt. Das Medicinalpfund wiegt 360 Grammen. Eine Gramme beträgt 16 Gran bairisch. Vom nüruberger Medicinalgewicht beträgt die Gramme nahe 16,1 Gran, und vom alt-französischen Gewicht nahe 19 Gran. Die *Gramme* ist die Einheit, nach welcher das neu-französische Gewicht nach dem Decimalsystem eingetheilt ist, so zwar, dafs die Abtheilungen der Vermehrung der Einheiten durch Multiplikation mit 10 in griechischen Worten, die Abtheilungen der Theilung der Einheit durch

Division mit 10 in lateinischen Worten ausgedrückt werden. Nämlich 10 Grammen sind eine *Decagramme*, 10 Decagrammen eine *Hectogramme* oder 100 Grammen, 10 Hectogrammen eine *Kilogramme* oder 1000 Grammen (etwas mehr als 2 ℔ p. c.), 10 Kilogrammen eine *Myriagramme* oder 10000 Grammen. $\frac{1}{10}$ Gramme heifst *Decigramme*, $\frac{1}{100}$ Gramme *Centigramme*, $\frac{1}{1000}$ Gramme *Milligramme*. 1 Milligramme ist = $\frac{1}{62}$ Gran.

Die Gewichte müssen *genau* gearbeitet, und in hinreichender Menge vorräthig seyn.

Ehedem hat man zuweilen Kräuter und Blumen nach dem Volumen gemessen. — Ein *Bund (fasciculus)* wurde einer Unze gleich geschätzt, eine *Handvoll (manipulus)* einer halben Unze, *drei Finger voll (pugillus)* einer Drachme, bei leichteru Blumen auch einer halben Drachme. — Diese Eintheilung ist sehr mangelhaft wegen dem ungleichen Volumen, welches die Substanzen einnehmen, und in neuern Zeiten mit Recht ganz abgekommen, dafür überall ein bestimmtes Gewicht vorgeschrieben.

Bei *Flüssigkeiten* bedient man sich öfters des *Maafses*; da aber das specifische Gewicht derselben sehr verschieden ist, so kann ein Maafs nur für einerlei Flüssigkeit gelten, wenn das Maafs zugleich das Gewicht derselben angeben soll. Die in Apotheken gebräuchlichen *Mensuren* sind abgestumpfte hohle Kegel von verschiedener Gröfse, in der Regel von Zinn, inwendig mit Abtheilungen, — eingeschnittenen Ringen oder Zäpfchen, besser, vorspringenden Strichen und Zahlen, — versehen, deren jede 1 Unze, bei kleinen $\frac{1}{2}$ Unze Wasser fafst. — Die sehr zweckmäfsige Einrichtung der Mensuren von *Beindorf* siehe auf der Kupfertafel Fig. 1. und im Magazin für Pharmac. Bd. 9. S. 190.

Sie können nur bei Wasser oder wässerigen Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht von dem des Wassers unmerklich abweicht, zur Bestimmung des Gewichts angewendet werden. — In England werden alle Flüssigkeiten durch das Maafs bestimmt, ihr specifisches Gewicht mag noch so verschieden seyn. Die Eintheilung des englischen Medicinalmaafses ist folgende. *Congius* enthält 8 *Octarios*, der Octarius 16 *Fluiduncias* (die Fluiduncia nimmt so viel Raum ein als eine Unze [englisch] Wasser), die Fluiduncia enthält 8 *Fluidrachmas* und die Fluidrachma 60 *Minima* (so viel als Tropfen). Hier mufs man das specifische Gewicht der Flüssigkeit genau kennen, um das Gewicht jeder zu wissen (eine Beschreibung gläserner, in England gebräuchlicher Mensuren siehe im Repert. f. d Pharm. Bd. XIV. S. 291 u. ff.). — Kleine Mengen Flüssigkeit werden zuweilen nach *Tropfen* bestimmt. Hier gilt wieder, dafs das Gewicht derselben nach dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit verschieden seyn mufs. — Die *Gröfse* der Tropfen ist auch zum Theil abhängig von der Breite der Oeffnung des Glasrandes, der gröfsern oder geringern Zähigkeit der flüssigen Substanz u. s. w. Um leicht und mit Sicherheit gleich grofse Tropfen abtröpfeln zu lassen, bedient man sich der *Tropfgläser*. Das bekannteste hat die Gestalt des Jungferntrichters (§. 364.) im verjüngten Maafsstabe mit einer feinen langen Röhre. (In *Buchner's* Inbegriff der Pharm. S. 99 u. f. sind einige beschrieben.)

In der Apotheke hat man ferner noch Mörser von Eisen und Messing und Reibschalen von Serpentin, Marmor, Porcellan, Steingut und Glas von verschiedener Höhe und Weite, mit und ohne Ausgüsse, Receptirtrichter von Glas und Porcellan, Spateln von Eisen, beinerne und hornene Löffel u. s. w. Die übrigen Geräthschaften in der Apotheke werden bei den pharmaceutischen Arbeiten beschrieben.

## *Von der Anschaffung und Aufbewahrung der Arzneimittel.*

**§. 346.** Der Apotheker sammelt die rohen Arzneimittel entweder selbst, oder läfst sie durch dazu angestellte Personen einsammeln, oder er kauft sie von den Materialisten u. s. w. Dabei hat er vorzüglich darauf zu sehen, dafs er

sie immer von der *besten Qualität* bekommt und sie unverdorben erhält. Die mit der Zeit unwirksam werdenden, wie viele organische Substanzen, — müssen darum, so oft es nöthig ist, immer mit frischen erneuert werden.

§. 347. Die anorganischen Substanzen werden gewöhnlich von Materialisten gekauft; man hat hier nur auf ihre Aechtheit und Reinheit zu sehen. Die Aufbewahrung derselben erfordert meistens keine besondere Regeln. Sie halten sich leicht unverändert.

§. 348. Bei Anschaffung und Aufbewahrung organischer Substanzen sind meistens besondere Regeln zu beobachten: Vegetabilische Theile, als *Wurzeln, Kräuter, Blumen* u. s. w., müssen zur gehörigen Zeit eingesammelt und vor dem Verderben geschützt werden.

Die *Wurzeln (Radices)* sammelt man im Frühjahr, ehe sich die Blätter ausgebildet haben, oder im Herbst, wenn die Pflanze abgestorben ist, oder bei jährigen (mitunter auch perennirenden) Pflanzen zuweilen auch nach vollkommener Entwicklung der Pflanze. Die individuelle Beschaffenheit der Pflanzen läfst hier keine allgemeine Regel zu, und es soll daher bei Beschreibung der einzelnen Pflanzen auf die Zeit ihrer Einsammlung aufmerksam gemacht werden. Die wohl gereinigten Wurzeln, welche, wenn sie sehr dick und saftig sind, noch gespalten werden (das Schälen der Wurzeln von ihrer Rinde ist oft übertriebene Eleganz, weil dabei — wie bei Kalmus u. s. w. — sehr wirksame Theile entfernt und Theile der Luft dargeboten werden, die sich leicht verändern), müssen so schnell wie möglich, am besten durch künstliche Wärme, die aber die Kochhitze des Wassers noch nicht erreicht, ungefähr bei 30 — 40° R. getrocknet und in wohlschliefsenden Gefäfsen an trocknen Orten aufbewahrt werden.

Die *Rinden (Cortices), Hölzer (Ligna),* und *Stengel (Stipites)*, werden im Frühjahr, zum Theil auch im Herbste, gesammelt. Sie müssen von jungen kräftigen Pflanzen (aber nicht allzujungen, jährigen Trieben) genommen werden. Sie sind in der Regel leicht zu trocknen und aufzubewahren. — Eben so die im Frühling zu sammelnden *Knospen (Gemmae, Oculi)*, und *Sprossen (Turiones* — fälschlich *Strobili* genannt).

Die *Kräuter (Herbae)* und *Blätter (Folia)* werden nach ihrer vollkommenen Entwickelung meistens vor dem Blühen der Pflanze, bei trockner Witterung eingesammelt. Manche Blätter — wie bei mehreren narkotischen Kräutern u. s. w. — erhalten aber während der Blüthe erst ihre gröfste Wirksamkeit. Die von den Stengeln zum Theil oder ganz befreiten Blätter werden an luftigen schattigen Orten, in der Regel bei gewöhnlicher Temperatur, bei nasser kühler Witterung aber in künstlicher Wärme, möglichst schnell getrocknet. Die Stiele mancher Kräuter sind übrigens oft sehr wirksam.

Die *Blumen (Flores)* werden ebenfalls nach ihrer voll-

kommenen Entwicklung bei trockner Witterung, wenn kein Thau mehr auf ihnen liegt, gesammelt und schnell getrocknet. Sie werden theils von den Kelchen befreit, oder mit den Kelchen, eingesammelt. Läfst man die feinen Stengel und zarten Blätter daran, so heifsen sie *Spitzen* (*Summitates*). *Cucumina.*

Die *Früchte* (*Fructus*) werden nach ihrer völligen Reife, manche auch unreif, meistens frisch angewendet.

Die *Samen* (*Semina*) sind nach ihrer völligen Reife einzusammeln, wo es nöthig ist. von ihren Hüllen, tauben Körnern und andern Unreinigkeiten zu befreien und zu trocknen.

*Moose* (*Musci*), *Flechten* (*Lichenes*) und *Schwämme* (*Fungi*) werden nach ihrer völligen Entwicklung eingesammelt. Die Schwämme müssen möglichst schnell, in künstlicher Wärme, getrocknet werden.

Diese Pflanzentheile werden so trocken als möglich in ebenfalls ganz trocknen wohlschliefsenden Behältern (S. 124) aufbewahrt; sie müssen nach dem Trocknen ihre natürliche Farbe, Geruch und Geschmack haben. Moderige von Würmern zernagte, ausgebleichte, oder sonst in ihrer natürlichen Farbe veränderte, oder wenn sie von aromatischen Pflanzen sind, geschmack- und geruchlose Substanzen, müssen verworfen werden. Aufbewahrung in Säcken.

Die von selbst ausschwitzenden Pflanzensäfte, als *Gummi* (*Gummi*), *Harze* (*Resinae*), *Gummiharze* (*Gummiresinae*), *Balsame* (*Balsama*), werden gröfstentheils durch Droguisten bezogen, und erfordern, weil sie nicht leicht verderben, beim Aufbewahren keine andere Aufmerksamkeit, als dafs die, flüchtige Theile enthaltenden, in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

Die wenigen Arzneimittel aus dem Thierreich werden meistens durch den Handel erhalten. Mehrere derselben, wie einige Insekten, Fette u. s. w., sind dem Verderben oft mehr unterworfen als Pflanzentheile, daher sie sorgfältig aufbewahrt und, wo es nöthig ist, ebenfalls öfters erneuert werden müssen. Die stark riechenden thierischen Substanzen — wie Bisam, Bibergeil — müssen in fest verschlossenen Gefäfsen an kühlen Orten aufbewahrt werden.

§. 349. Die durch Kunst zubereiteten Arzneimittel werden, mit wenigen Ausnahmen, welche durch den Handel bezogen werden, vom Apotheker selbst verfertiget.

Sehr zu tadeln ist es, wenn Apotheker aus Bequemlichkeit die meisten Präparate aus Fabriken kaufen. Die Apothekerkunst wird so zu einem Arzneikram herabgewürdigt.

### *Von der Zubereitung der Arzneimittel überhaupt.*

§. 350. Die wenigsten Körper lassen sich roh, wie die Natur sie uns liefert, als Arzneien anwenden; sie müssen wenigstens in ihrer *Form,* häufig auch in ihrer *Mischung*

verändert werden; es werden ferner mehrere einzelne Körper gemengt oder gemischt, oder Gemengtheile und Mischungstheile von einander getrennt. Die Arbeiten, welche die Zubereitung der Arzneimittel und Arzneien bezwecken, heifsen *pharmaceutische Operationen.*

Die Zubereitung der Arzneimittel geschieht gröfstentheils in dem *Laboratorium (in der Defectur)*, die Bereitung der Arzneien in der *Officin (in der Receptur).*

Die gesetzlichen Vorschriften in Dispensatorien, wonach die Arzneimittel zubereitet werden, heifsen *Officinalformeln*, die Vorschriften der Aerzte — die Recepte zu Bereitung der Arzneien — sind *Magistralformeln.*

§. 351. Man theilt die pharmaceutischen Operationen in die *mechanischen* (auch *Galenische* genannt) und *chemischen* ein. Erstere bezwecken eine Vertheilung der Körper in ihre gleichartigen Theile, oder eine Trennung der Gemengtheile. — Absonderung verschiedenartiger sichtbarer Theile, — oder eine Mengung verschiedenartiger Körper. — Letztere haben Mischungen und Scheidungen zum Zwecke.

Es ist schwierig, die mechanischen Operationen von den chemischen *genau* zu trennen, denn nicht selten tritt bei der Mengung zum Theil auch Mischung ein. Es sollen aber bei den mechanischen Operationen alle diejenigen abgehandelt werden, wo chemische Verbindung nicht als das Hauptsächlichste angesehen wird.

## A. *Von den mechanischen Operationen und den dazu nöthigen Geräthschaften.*

### *Zertheilung der Körper.*

§. 352. Das *Zerschneiden* (*concisio*) ist eine mechanische Operation, wodurch Wurzeln, Kräuter, Blumen u. s. w. in beliebige kleinere Theile gebracht werden. — Bei zähen harten Wurzeln und Hölzern bedient man sich des *Wurzelmessers*. Ein langes gerades Messer mit hölzernem Griff, welches am andern Ende auf einem Brett mittelst eines eisernen Gelenkes befestigt ist. Auf einem untergelegten Klotze werden die Substanzen zerschnitten. Es wirkt als Keil und einarmiger Hebel (S. 19), und darum, bei gehöriger Länge, kräftig. (*Guilbert's* Schneidemesser ist Bd. 5. S. 194. des Magazins für Pharmacie beschrieben und abgebildet. *Arnheiter's* und *Petit's* abgeändertes ebendas. Bd. 13. S. 310.) Leicht zu zerschneidende Kräuter und Blumen werden mit dem *Wiegemesser*, ein auswärts gekrümmtes, an beiden Enden mit parallel aufwärts gerichteten Griffen versehenes Messer, welches auf einem Brett hin und her gewiegt wird, oder einer grofsen *Krauterscheere* zerschnitten. — Um alles gleichförmig zu zerschneiden, wird das Gröbere von dem Feineren, mittelst *Durchschlägen*, — *Species-Sieben* von Eisen- oder Messing-Draht, getrennt, und ersteres wiederholt zerschnitten. Die Drahtgitter der Speciessiebe sind von verschiedenem (1 bis 3 Linien weitem) Durchmesser. — Im Nothfall thun hölzerne Spansiebe dieselben Dienste, sie sind aber wenig dauerhaft. Das Stau-

bige wird zuletzt von dem Zerschnittenen durch ein feineres Sieb getrennt.

§. 353. Hörner, Knochen, sehr harte Hölzer und Früchte werden mit der *Raspel geraspelt.* Die zerkleinerte Substanz heifst *rasura.*

§. 354. Weiche Körper, wie frische Kräuter und Wurzeln, werden in einem Mörser mit der Keule *zerquetscht* (*conquassare*) oder auf einem *Reibeisen zerrieben.*

§. 355. Das *Zerstofsen* (*contusio*) und *Zerreiben* (*trituratio*) geschieht bei festen trockenen Körpern, um sie in ein mehr oder weniger feines *Pulver* (*pulvis*) zu bringen. Die Werkzeuge sind der *Mörser* (*mortarium*) und *Stempel* (*pistillum*), die *Reibschale* mit der *Keule*, und der *Präparirstein* mit dem *Laufer.*

Je schärfer die Substanzen ausgetrocknet sind, um so leichter sind sie in der Regel zu zerstofsen. Körper, die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, wie Wurzeln, Kräuter. Blumen u. s. w., müssen daher meistens durch Erwärmen davon befreit werden. Das Austrocknen mufs, besonders bei aromatischen Substanzen, in gelinder Wärme und schnell geschehen, damit die wirksamen flüchtigen Theile nicht mit verjagt werden; (*Nuces Vomicae* sind nur nach scharfem Austrocknen im Backofen u. s. w. pulverisirbar). Manche Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur immer zähe, und lassen sich durch Erwärmen, ohne ihre Kräfte zu verlieren, nicht austrocknen; in der Frostkälte werden sie aber spröde, wie *Asa foetida, Galbanum, Ammoniac-Schleimharz* u. s. w. Diese müssen daher im Winter gepulvert werden. — Einige, wie *Coloquinten, Lerchenschwamm,* lassen sich wegen ihrer zähen Beschaffenheit nur dann pulvern, wenn sie mit einem austrocknenden Schleim oder Gummi imprägnirt sind. Sie werden defshalb mit einer Schleimlösung eine Zeitlang gequetscht, dann getrocknet und gepulvert. Die so gepulverten Substanzen hiefsen sonst *Trochisci* (*Trochisci Alhandal, Agarici.*) — Nach *Schmidt in Sonderburg* (Repert. für die Pharmac. Bd. XII. S. 273) lassen sich die Coloquinten nach *scharfem* Austrocknen für sich pulverisiren. — Ueber das Gefrierenlassen.

Einige Mineralien, die nicht in Wasser löslich und feuerbeständig sind, werden vor dem Zerstofsen durch *Glühen* und *Ablöschen* in Wasser mürbe gemacht. — Schwerspath.

Die Mörser sind von Gufseisen und Messing; letztere sind nur für nicht sonderlich harte und solche Substanzen brauchbar, welche sie nicht angreifen. Eiserne Mörser sind wegen ihrer Härte und unschädlichen Beschaffenheit für die meisten Substanzen am zweckmäfsigsten. Im Grofsen werden die Stempel mit Schwungstangen oder Wippen (vergl. *Aschoff* in *Brandes* Archiv für Pharm. Bd. 7. S. 76) versehen; auch hat man Stofsmaschinen, wo in mehreren Mörsern zugleich gestofsen wird. — Eine Beschreibung derselben siehe in *Geiger's* Beschreibung der Realschen Auflösungspresse, Heidelberg 1817, S. 22, und *Buchner* a. a. O. S. 140.)

Das Zerstäuben verhütet man zum Theil durch hölzerne Deckel, die in der Mitte durchbohrt sind; besser durch einen um das Pistill und den Mörser befestigten ledernen Schlauch. (Die Abbildung eines solchen siehe im Repert. f. d. Pharm. Bd. III. S. 99, und *Buchner* a. a. O. S. 138.)

Der Staub mancher Substanzen, wie von *Euphorbium*, *Niefswurz*, ist höchst schädlich; man sichert sich davor am besten durch eine *Schwammmaske*, — d. i. ein *feiner* Waschschwamm, welcher Mund, Nase und den gröfsten Theil des Gesichts bedeckt, wird nafs gemacht und mittelst Schlingen an den Ohren befestigt. (S. Rep. f. d. Pharm. Bd. 8. S. 390.)

Harte Hölzer, Rinden u. s. w., werden im Grofsen vortheilhaft auf Mühlen zwischen harten Steinen gemahlen. — In England werden die meisten festen Substanzen durch Mahlen in ein sehr feines Pulver gebracht. (Eine Anzeige von diesen Mühlen findet sich im Repert. für die Pharmacie Bd. XIV. S. 297. Eine Pulverisirmaschine ist im Magazin für Pharmacie Bd. I. S. 309 beschrieben und abgebildet.) Auch indem die Substanzen, mit einer Menge kleiner eiserner Kugeln gemengt, in einer verschlossenen Tonne, die mittelst einer Kurbel schnell horizontal um ihre Achse gedreht wird, zerrieben werden, erhält man in Kurzem eine grofse Menge höchst zarten Pulvers. *Kerner's* Pulverisirmaschine An. d. Pharm. Bd. V. p. 112.

Zur Absonderung der feinern Theile von den gröbern dienen die *Siebe* (*cribra*), welche man von verschiedener Weite des Gewebes, von Pferdehaaren, Flor oder Taffet hat. Sie sind mit Böden von Pergament versehen, worin sich die Pulver sammeln, (Trommelsiebe); zweckmäfsig haben wenigstens die feinern einen ähnlichen Deckel, um das Verstäuben zu verhüten. Für starkriechende und giftige Substanzen müssen eigene Siebe gehalten werden. — Statt der Siebe können auch, vorzüglich im Grofsen, die Beutelmaschinen angewendet werden. (Beschreibung und Abbildung einer Beutelmaschine siehe in *Trommsdorffs* Journal für Pharm. Bd. V. St. 2. S. 3 ff.) (Beutelgefäfse.)

Substanzen, die das Eisen angreifen, wie einige Salze und saure Körper, werden in *steinernen* Mörsern oder in *Reibschalen* von *Steinzeug*, *Porcellan*, *Serpentin*, oder *Glas* zerrieben. Der Reibschalen bedient man sich ferner überhaupt bei leicht zerreiblichen Stoffen, vorzüglich im Kleinen. Man hat sie von verschiedener Gröfse und Form.

Das *Präpariren* geschieht bei harten, besonders mineralischen Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind. — Sie werden auf einer Platte von Marmor oder Porphyr, nachdem sie gröblich gepulvert sind, mit Wasser zu Brei angerieben und mit dem Laufer (einem kegelförmigen, unten eben geschliffenen Stein) in ein zartes Pulver verwandelt, welches entweder noch nafs durch einen feinen Trichter in kleinen Kegelchen auf Papier ausgeschlagen, oder so getrocknet und dann zerrieben wird. Feine Florsiebe machen das Präpariren gröfstentheils entbehrlich.

§. 356. Die Pulver unterscheidet man nach ihrer Feinheit in *gröbliches Pulver* (*pulvis grossus*), welches Theilchen von ½ Linie Dicke enthalten kann; *gewöhnliches Pulver* (*pulvis*) mufs sich zart anfühlen lassen, doch darf das Auge noch die einzelnen Theilchen zum Theil erkennen; *ganz feines Pulver* (*pulvis subtilissimus* — *alcohol*) mufs in einen unfühlbaren Staub verwandelt seyn. — Was beim Pulvern als Grobes zurückbleibt, heifst *Remanens*. Die Remanens richtet sich nach der Beschaffenheit der zu zerstofsenden Substanzen. Bei gleichartigen Dingen soll wenig oder keine Remanens bleiben; auch kann sie immer aufs Neue zu frischer Substanz beim Pulvern zugesetzt werden. Bei Kräutern, die stenglich sind, oder Wurzeln,

welche einen holzigen Kern haben, müssen diese als Remanens entfernt werden.

Die Pulver von organischen Substanzen müssen in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Die mit flüchtigen wirksamen Theilen beladenen werden möglichst fest eingestampft, wo sie sich oft länger gut erhalten als die ganzen Substanzen.

§. 357. Metalle, die sich durch Stofsen nicht zertheilen lassen, werden mit der Feile gefeilt (*limatura*). Man hat Limatura von verschiedener Feine. Mit zarten englischen Feilen, oder durch Reiben zwischen sehr harten eisernen Walzen, lassen sich harte Metalle, z. B. Eisen, zu einem zarten Staub bringen (alcohol limaturae Ferri). Oder sie werden auf dem Ambos in dünne Platten geschlagen (*laminirt*). Leichtflüssige Metalle schmelzt man auch wohl, giefst sie in eine hölzerne, mit Kreide ausgestrichene Büchse, (*Granulirbüchse*) und schüttelt sie bis zum Erkalten, wodurch sie in kleine Körner zertheilt (*granulirt*) werden. Auch lassen sich leichtflüssige Metalle (z. B. Zinn) pulvern, wenn sie geschmolzen, in einen erwärmten Mörser gegossen und schnell zerrieben werden. Das feine Pulver wird durch ein Sieb vom gröbern getrennt, und letzteres wiederholt so behandelt.

*Mechanische Absonderung ungleichartiger Theile.*

§. 358. Die mechanische Absonderung verschiedenartiger Theile ist zum Theil sehr einfach, wie das Abzupfen der Blätter und Blumen von den Stengeln, Reinigen der Wurzeln von ihren Fasern, und Schälen derselben von ihrer Oberhaut, das Auslesen, Ausschwingen u. m.

§. 359. Das *Schlämmen* (*elutriatio*) hat zum Zweck, feinzertheilte feste Körper von gröbern Theilen, oder specifisch leichtere von specifisch schwereren mittelst Wasser zu trennen. Die zu schlämmenden Körper dürfen in Wasser nicht löslich seyn. Die gepulverten Substanzen werden mit einer hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnflüssigen Gemenge angerührt, und langsam abgegossen. Es setzen sich die gröbern Theile früher ab und werden in dem Decantirgefäfse zurückgehalten; die leichtern senken sich später zu Boden.

Wichtigkeit des Schlämmens bei manchen Analysen.

§. 360. Mittelst des *Durchseihens* scheidet man feste Körper von flüssigen. Es heifst *Coliren, gewöhnliches Durchseihen,* wenn bei etwas groben Seihwerkzeugen gewöhnlich nicht alles Feste vollständig abgeschieden wird, sondern noch feine, die Flüssigkeit trübende Theile dabei sind; *Filtriren,* wenn alles Feste vom Flüssigen getrennt wird und dieses vollkommen klar erscheint.

Man bedient sich beim Coliren des *Seihetuchs (colatorium)* von Flanell oder Leinwand, welches auf einen mit Nägeln versehenen viereckigen Rahmen, *Tenakel (tenaculum)*, ausgespannt wird; (hat das Seihtuch eine kegelförmige spitze Form, so nennt man es *Spitzbeutel (manica Hippocratis)*; oder eines Haarsiebs, oder Durchschlags von Blech, Porcellan u.

s. w. — Fette und Harze zu Salben und Pflastern werden durch, auf einem Drahtkorb oder Durchschlag ausgebreiteten Hanf u. s. w. geseihet. — Starke ätzende Säuren durch gestofsenes Glas, welches in einen Trichter gefüllt wird. — (Die Beschreibung einer Vorrichtung, durch vermehrten Luftdruck ätzende Säuren und Alkalien durchzuseihen, von *Wurzer* siehe im Repert. für die Pharmacie Bd. XIII. S. 409 ff.)

Zum Filtriren bedient man sich gewöhnlich des *Löschpapiers*, welches, kegelförmig zusammengerollt, in einen Trichter so gelegt wird, dafs zwischen dem Trichter und Papier an mehreren Theilen Raum bleibt, zum bessern Abfliefzen des Filtrats. Durch zwischengelegte Stäbchen, oder wenn der Trichter selbst rinnenförmige Vertiefungen hat, oder durch vielfaches Zusammenfalten des Filtrums werden diese Zwischenräume vermehrt, oder man bedient sich eines aus Stäben trichterförmig zusammengelegten *Filtrirkorbes*. Um bedeutende Quantitäten Flüssigkeiten durch kleine Filtra zu filtriren, ohne immer aufs Neue nachgiefsen zu müssen, haben *Bischof* und *L. Gmelin* zweckmäfsige Vorrichtungen erdacht. Letztere besteht darin, dafs man auf das mit Flüssigkeit gefüllte Filter eine mit derselben angefüllte Flasche stürzt, so dafs die abwärts gekehrte Oeffnung etwa ½ bis 1 Zoll untergetaucht ist. Man stellt die Flasche fest, indem man sie in den Einschnitt eines festgestellten Brettchens u. s. w. einsenkt, dafs sie in ihrer Lage beharrt. Das Filtriren geht so beständig fort. Wenn das Filter so weit leer ist, dafs die Oeffnung der Flasche über dem Niveau der Flüssigkeit steht, so läuft aus derselben nach und sie hört auf zu laufen, sobald die Oeffnung wieder untergetaucht ist, so dafs ein Ueberlaufen der Flüssigkeit nicht zu befürchten ist. (Magazin für Pharm. Bd. 8. S. 321.) Da hiebei leicht durch das Aufwallen, wenn Luft durch die Flüssigkeit streicht, trübende Theile in die Flasche kommen, was beim Aussüfsen zu vermeiden ist, so verstopft *Berzelius* die Flasche mit einem durchbohrten Kork, der eine kleine an beiden Enden offene Glasröhre enthält, deren unteres Ende in eine kurze Spitze ausgezogen und zur Seite und etwas aufwärts gekrümmt ist. Die Glasröhre hat etwa ½ Zoll oberhalb der Spitze eine Seitenöffnung mit einem aufwärts gekrümmten Röhrchen. Läuft die Flüssigkeit im Trichter bis auf einen gewissen Punkt ab, so dringt Luft durch die Seitenöffnung in die Flasche und die Flüssigkeit fliefst aus derselben nach. (S. Fig. 2. der Kupfertafel.) Anstatt dieser Vorrichtung kann man auch nach *Scheefer* einen Kork doppelt durchbohren, in die eine Oeffnung ein gerades, in die andere ein, in einem spizzen Winkel aufwärts gebogenes, Röhrchen stecken (Fig. 3.), so hat man dieselbe Wirkung. (Andere ähnliche Filtrirapparate siehe noch in *Poggendorff's* Annalen Band XVIII. Seite 408.) — *Gay-Lussac's* Filtrirapparat besteht aus einer Woulfischen Flasche mit 2 Oeffnungen. In die eine Oeffnung kommt eine 2schenkliche (Woulfische) Glasröhre, deren innerer Schenkel fast auf den Boden des Gefäfses reicht, deren äufserer etwas längerer an der Spitze aufwärts gekrümmt ist. Die 2te Oeffnung enthält eine grade Röhre, deren unteres Ende etwas höher steht als das äufsere Ende der Woulfischen Röhre. Das Gefäfs wird (bis auf einen kleinen Raum) mit der zu filtrirenden Flüssigkeit gefüllt, alles mittelst durchbohrten Korken wohl geschlossen; unter das äufsere Ende kommt der Trichter zum Filtriren oder Aussüfsen. Man bringt die Flüssigkeit durch Lufteinblasen in die gerade Röhre zum Laufen, die Luft dringt beim fortwährenden Abfliefsen durch die Röhre und ersetzt den leeren Raum in der Flasche. Durch höher oder niedriger Stellen der geraden Röhre kann man das schnellere oder langsamere Nachfliefsen reguliren. (Fig. 4.) — Unterlagen für den Trichter. — (Das gewöhnliche Löschpapier ist nicht selten mit schädlichen Metalltheilen verunreinigt, welche von der Flüssigkeit, wenn sie Säuren enthält, aufgelöst werden. Es wäre daher besser, sich beim Filtriren immer nur des *ungeleimten Druckpapiers* zu bedienen.) — Bei grofsen Quantitäten wird das Papier auf ein ausgespanntes Seihetuch gelegt, oder ein kegelförmig geformter Filzsack angewendet. Filtrirmaschinen bei vermehrtem Druck der Flüssigkeit haben u. a. *Romershausen* (Repert. für die Pharm. a. o. a. O. S. 375 u. ff.) und *Wurzer* (eben-

das. S. 402 u. ff.) beschrieben und abgebildet. Ferner *Tritton* (Magazin für Pharmacie, Band 3. S. 193). — Sie gründen sich auf das Seite 22 erörterte hydrostatische Gesetz. Die Realsche Presse kann ebenfalls als Filtrirmaschine dienen. *Schindler's* Filtrir- und Aussüfs-Apparat ist eine solche, aber vereinfacht. Er besteht aus einer Flasche mit abgesprengtem Boden. Die Oeffnung wird mit Filtrirpapier und einem starken Leinenlappen verschlossen, welcher mit um das Gefäfs gewundenen Bindfaden festgehalten wird. Man giefst die auszusüfsende, mit Flüssigkeit vermengte Substanz in die Flasche, füllt sie ganz an, stellt sie in einen festgestellten Trichter, verschliefst die Flasche mit einem Kork, der einen Trichter mit langer Röhre enthält, füllt diesen mit der Flüssigkeit an, und sorgt dafür, dafs immer Flüssigkeit in demselben ist. (Fig. 5.) Das Aussüfsen geht so recht gut. — (*Donavan's* Filtrirapparat, um bei Ausschlufs der Luft zu filtriren, siehe in *Annals of philosophy* Aug. 1825. S. 115, Repert. für die Pharm. Bd 23. S. 234, Mag. f. Pharm. Bd. 15, Ann. d. Pharm. Bd. XI. S. 232. — *Hänle's* Filtrirapparat, um Fettigkeiten u. s. w., welche bei gewöhnlicher Temperatur fest werden, zu filtriren, Mag. f. Pharm. Bd. 5. S. 81.)

§. 361. Das *Abschäumen* (*despumatio*), auch *Klären*, ist eine Absonderung fester Theile von flüssigen durch Aufkochen, wobei die ersten (durch Hitze zum Theil *chemisch* veränderten) Theile auf die Oberfläche geworfen, und mittelst eines durchlöcherten Schaumlöffels abgenommen werden. Es ist das in der Hitze gerinnende Eiweifs, welches die festen, die Flüssigkeit trübenden, Theile auf die Oberfläche wirft. Enthält die Flüssigkeit kein oder nicht hinreichend Eiweifs, so mufs zugesetzt werden. — Das Kochen mufs gelinde und gleichförmig unterhalten werden, sonst wird der Schaum wieder unter die Flüssigkeit gemengt, und diese nicht klar. Beim Klären der Zuckersyrupe und Molken läfst man das Flüssige nur einige Walle aufkochen, und seiht oder filtrirt sie heifs. (Uebertriebene Eleganz beim Klären der Extracte u. s. w., wobei oft die wirksamsten Theile entfernt werden.) Man klärt auch Flüssigkeiten, besonders geistige und saure, indem man sie mit etwas Eiweifs, Blut, Hausenblaseulösung u. s. w. kalt vermischt, und sie ablagern läfst.

§. 362. Das *Auspressen* (*expressio*) wird häufig in der Pharmacie, zur Absonderung fester Theile von flüssigen durch mechanischen Druck, angewendet. Bei kleinen Quantitäten, wo nur wenig Gewalt nöthig ist, geschieht es in Seihetüchern u. s. w., mit den Händen. Um das lästige Auspressen mit den Händen zu umgehen, erfand *Beindorf* eine *Decoctenpresse*, welche aus einem beweglichen, an einem in Form eines Wurzelschneidemessers (S. 129) bestehenden Hebel, befindlichen Stempel von Zinn, einem in einem Stuhl steckenden zinnernen Trichter, in welchem ein zinnerner Durchschlag liegt, besteht; mit welcher die Decocte viel leichter und besser ausgeprefst werden können. (Die nähere Beschreibung und Abbildung dieses nützlichen Apparats siehe im Magaz. für Pharm. Bd. 26. S. 57. Vergl. ferner die Kupfertafel Fig. 6.) Wird aber eine bedeutende Kraft erfordert, so bedient man sich der *Pressen*, und zwar in der Regel der *Schraubenpressen*.

Man hat zweierlei Arten Schraubenpressen, die *Schalenpresse* und die *Plattenpresse*. Die erstere hat nur *eine* Schraube, welche senkrecht zwischen zwei oben durch einen Querbalken verbundene, die Schraubenmutter enthaltende, feststehende Säulen auf und nieder bewegt wird. Die in Leinwand u. s. w. geschlagene auszupressende Substanz wird in eine unter die Schraube festgestellte, mit einer Schnautze versehenen *Schale* von Messing u. s. w. gebracht (in welche zweckmäfsig eine zweite, überall durchlöcherte und aufsen mit Rinnen versehene gestellt wird), mit einem

passenden durchlöcherten starken Deckel von Metall bedeckt und mit dem Schlüssel, d. i. einer eisernen Stange, welche an einem Ende ein 4- oder 6- oder 8eckiges Loch hat, worin das obere Ende der Schraube genau paſst, gepreſst.

Die Plattenpresse hat *zwei* Schrauben, welche parallel und horizontal in gehöriger Entfernung an einem starken festgestellten Balken befestigt sind. Ein zweiter, mit 2 in die Schrauben passenden Löchern versehener beweglicher Balken wird durch die Schrauben gesteckt, und die beweglichen Hülsen (Schraubenmutter) auſserhalb des zweiten Balkens aufgeschraubt. Zwischen die Balken kommen noch 2 Platten von Eisen, Zinn, Holz u. s. w. zu liegen, zwischen welchen die Substanz in einen Beutel (Preſsbeutel) gepackt, oder nur in ein Stück starker grober Leinwand u. s. w. geschlagen, gepreſst wird. — Vortheile und Nachtheile beider Arten Pressen. — *Beindorf's* Presse.

Die Güte einer Schraubenpresse hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der Schraube und ihrer Hülse ab. Beide müssen sehr dauerhaft von hartem aber geschmeidigem Eisen verfertigt seyn. (Wenn die Schraubenmutter von Messing ist, so findet weniger Reibung statt.) Die Windungen müssen stark, gleichförmig, wohl auf einander passend seyn. Je weniger sie steigen, je spitzer der Winkel ist, den sie mit der Horizontale oder Basis bilden, um so kräftiger wirkt die Schraube (S. 20). Alle übrigen Theile der Presse, die Schale, der Deckel, das Gestelle, oder die Balken und Platten müssen die gehörige Stärke haben, damit sie der pressenden Gewalt hinreichend Widerstand leisten, und nicht weichen oder zerreiſsen. Der Schlüssel wirkt als einarmiger Hebel (S. 19), je länger er ist, um so kräftiger wirkt er. Auch werden doppelarmige Hebel, wo die Oeffnung in der Mitte ist, angewendet. Beim Pressen muſs man langsam und gleichförmig wirken. (Eine ausführliche Beschreibung der Schraubenpressen und die Beschreibung der *Meiſsnerschen*, welche als Schalen- und Plattenpresse gebraucht werden kann, nebst Abbildung findet man in *Buchner's* oft angeführtem Werke S. 157 ff.) Hebel-, Keil-, Walzen- und hydraulischer Pressen bedient man sich in der Regel in Apotheken nicht. *Brahma's* Presse.

**§. 363.** Die Pressen werden beim Bereiten frischer Pflanzensäfte, der ausgepreſsten Oele, bei Auszügen u. s. w. angewendet, um Festes von Flüssigem zu trennen.

Die *ausgepreſsten Pflanzensäfte (succi expressi)* werden bereitet, indem die frischen Vegetabilien durch Zerschneiden und Quetschen möglichst fein zertheilt und, in einen Beutel oder Preſslappen geschlagen, kalt ausgepreſst werden. Enthalten die frischen Pflanzen wenig Feuchtigkeit, so setzt man etwas Wasser zu, und wiederholt auch unter Zusatz von Wasser das Zerstampfen und Pressen, wenn die Säfte eingedickt werden sollen. (Ueber frische Pflanzensäfte s. auch *Recluz* im Magazin für Pharm. Bd. 23. S. 196.)

Die *ausgepreſsten Oele (olea expressa)* bereitet man auf ähnliche Art; die möglichst fein zerstoſsenen Samen werden gelinde (am besten über dem Wasserbad oder durch Wasserdämpfe) erwärmt und zwischen warmen Platten oder in der erwärmten Schale gepreſst. Manche Oelsamen lassen sich auch kalt pressen, und es ist zuweilen ein wesentlicher Unterschied zwischen heiſs und kalt gepreſsten Oelen; z. B. bei bittern Mandeln, wenn zugleich Wasser vorhanden ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette, z. B. Cacaobutter, müssen ziemlich warm gemacht werden. Man breitet die entschälten und gestoſsenen Bohnen auf einem Haarsieb aus, setzt sie nebst dem Preſsbeutel den Dämpfen des in einem Kessel kochenden Wassers aus, und preſst sie nach

gehörigem Durchwärmen möglichst schnell zwischen warmen Platten, oder man zerreibt die entschälten Bohnen in einem erwärmten Kessel zum feinsten Brei, setzt etwas heifses Wasser zu (zu 12 Unzen 2 Unzen Wasser) und rührt wohl um; das Ganze nimmt jetzt eine bröckelnde Consistenz an und läfst sich in einem Beutel zwischen erwärmten Platten leicht auspressen. Das Oelpressen erfordert Vorsicht. Man mufs besonders anfangs *langsam* und nach gehörigen Zwischenräumen der Zeit zuletzt mit aller Kraft pressen. Das im Beutel Zurückbleibende enthält noch Oel, welches man gröfstentheils erhält, wenn es möglichst fein gepulvert, mit etwas Wasser gleichförmig befeuchtet, nochmals erwärmt und geprefst wird. Bei manchen öligen Samen, besonders alten trockenen (z. B. *S. Hyoscyami*), mufs auch beim ersten Pressen etwas Wasser zugesetzt werden, sonst geben sie, besonders wenn sie recht trocken sind, sehr wenig Oel. (*Ol. Ricini* wird auch erhalten, indem man die entschälten und zerquetschten Samen mit ¼ Alkohol vermischt, dann prefst und den Weingeist durch Erhitzen im Wasserbad verjagt.) Die frisch geprefsten Oele sind trübe; man läfst sie, durch Hinstellen an einen kühlen Ort, abhellen und filtrirt, nachdem das Oel hell abgegossen ist, den trüben Absatz.

§. 364. Das *Abgiefsen (decantatio)* oder *Abnehmen* ist eine einfache mechanische Operation, wodurch man entweder zweierlei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewichte, oder Flüssiges von Festem trennt. — Es geschieht dieses durch Neigen des Gefäfses, (sehr zweckmäfsig sind die *Decantirgefäfse*. Hohe cylinderförmige Gefäfse von Steinzeug u. s. w., diese haben an der Seite in verschiedener Höhe verschliefsbare Oeffnungen. Die Flüssigkeit kann so ohne alle Erschütterung, durch beliebiges Oeffnen dieser Löcher abgelassen werden;) oder durch Abnehmen mit dem Heber. (Der gewöhnliche Heber ist eine bogen- oder knieförmig gebogene Röhre, seine Wirkung ist in der Physik (S. 30) erläutert; bequem ist der Heber, welcher an dem längern Schenkel unten zur Seite eine aufwärts gebogene Röhre hat; man saugt, nachdem der kürzere Schenkel in die Flüssigkeit gesenkt und der äufsere verschlossen ist, durch diese Röhre die Luft aus demselben, und füllt ihn so mit Flüssigkeit, ohne dafs man davon in den Mund bekommt (*pharmaceutischer Heber*). Auch kann man den gewöhnlichen Heber, mit aufwärts gerichteten Enden, mit Flüssigkeit füllen, sie verschliefsen (oder wenn die Röhre enge ist, nur die aufsen bleibende Oeffnung) und ihn in die Flüssigkeit senken. Bei kleinen Mengen Flüssigkeit kann zusammengerollte Baumwolle, Fliefspapier u. s. w. als Heber angewendet werden. Diese Substanzen ziehen die Flüssigkeit vermöge ihrer Haarröhrchen-Wirkung (S. 36) aufwärts, und führen sie, als Heber gebogen, in andere Gefäfse.

Mit der Spritze werden auch leicht Flüssigkeiten abgenommen. Zweierlei Flüssigkeiten scheidet man wohl auch durch den *Scheidetrichter (Jungferntrichter)*. *Pipetten* sind noch bequemer als Spritzen, es sind Röhren von Glas, in deren Mitte eine starke Kugel aufgeblasen und deren eine Oeffnung in eine feine Spitze ausgezogen ist. Der Scheidetrichter unterscheidet sich von einem gewöhnlichen Trichter, dafs er nach der Erweiterung wieder oben convex zuläuft und sich in eine mit einem Stopfer zu verschliefsende Oeffnung endiget. An dem andern Ende läuft er in eine feine Spitze aus. — Seine Anwendung gründet sich auf das S. 29 ff. erläuterte hydrostatische Gesetz.

### *Mengung verschiedenartiger Körper.*

§. 365. Die Mengung verschiedenartiger Arzneimittel ist auch zum Theil sehr einfach; manche Operationen der Art

erfordern aber schon mehr Aufmerksamkeit; nicht selten tritt dabei, wie schon §. 351. erwähnt, chemische Verbindung (Mischung) mit ein, und es sollten dergleichen Arbeiten bei den chemischen Operationen abgehandelt werden. Hier werden jedoch alle diejenigen betrachtet, wo die Mengung Hauptsache ist, die dabei eintretende Mischung aber mehr als Nebensache angesehen werden kann.

§. 366. Die *Species* sind Gemenge verschiedener zerschnittener oder gröblich gepulverter organischer Substanzen, Wurzeln, Kräuter, Blumen, Rinden, Hölzer, Früchten, Samen u. s. w. Das Mengen geschieht meistens mit den Händen. Die gröfsern Quantitäten werden zuerst gemengt, und die kleinern zuletzt zugesetzt. Die Ingredienzien müssen so gleichförmig als möglich gemengt seyn. Werden Kampher oder ätherische Oele zugesetzt, so ist es zweckmäfsig, diese vorher in etwas Weingeist zu lösen.

Die *Theespecies* bestehen aus gröblich zerschnittenen Wurzeln, Kräutern u. s. w., das Staubige mufs davon abgesiebt werden. — *Species zu Bähungen (ad fomentum)* werden feiner zerschnitten, — und *Species zu Umschlägen (ad cataplasma)* müssen ein gröbliches Pulver ausmachen. — Abtheilung der Species.

§. 367. Die *gemengten Pulver (pulveres compositi)* werden durch Zusammenreiben verschiedener Pulver erhalten; sie müssen gleichförmig und bei feinen Pulvern so innig gemengt seyn, dafs das blofse Auge keine heterogenen Theile mehr erkennt. Zuerst werden die kleinsten Mengen genau vermengt, und die gröfseren Portionen nach und nach zugesetzt. Müssen Extracte oder sonstige zähe Substanzen zugemengt werden, so zerreibt man diese mit etwas von dem vorgeschriebenen Pulver oder Zucker gleichförmig, und setzt die übrigen Pulver nach und nach zu.

Das Austrocknen der Extracte u. s. w. ist nicht immer zu empfehlen, und kann bei starkriechenden Substanzen, wie Moschus, gar nicht angewendet werden. Der Arzt mufs das richtige Verhältnifs kennen, wieviel derartige Substanzen Pulver erfordern, dafs kein feuchtes oder gar Pillenmasse entsteht. Zerfliefsliche Dinge, wie Tartarus boraxatus, Kali acetic. u. s. w., sollen nie in Pulverform verschrieben werden, wenn das Pulver an der Luft aufbewahrt wird.

Manche zusammengesetzte Pulver nannte man sonst auch Species, wie *Spec. diatragacanthae*, *Spec. diaireos* u. s. w.; die noch gebräuchlichen sind unter die pulveres compositi aufgenommen. — Abtheilung der Pulver. —

§. 368. Die *Oelzucker (elaeosacchara)* sind pulverige Gemenge von ätherischen Oelen und Zucker. Da die ätherischen Oele in diesen Gemengen leicht zum Theil sich verflüchtigen, zum Theil sich verändern, so sollten die Oelzucker immer nur nach Magistralformeln beim Verschreiben bereitet werden, und der Arzt die Menge des Oels und Zuckers jederzeit bestimmt vorschreiben.

Der Citronen- und Pomeranzen-Oelzucker werden aber meistens durch Abreiben der Oberhaut dieser Früchte auf Zucker bereitet.

§. 369. Die *Morsellen (morsuli)* sind länglich 4eckige Tafeln von etwa 2″ Länge, ½ bis 1″ Breite und 2 bis 3 Linien Dicke, deren Hauptmasse Zucker ist, worin kleinzertheilte aromatische und andere Stoffe eingemengt sind. — Man bereitet sie, indem Zucker mit dem vierten Theil Wasser gelöst und so lange in einer Pfanne gekocht wird, bis eine Probe davon, mit dem Spatel herausgenommen und in die Luft geschlagen, federartige Flocken bildet. (Kochen zu Tafelconsistenz.) Man nimmt jetzt die Pfanne vom Feuer, rührt die kleinzerschnittenen und gröblich gepulverten und gemengten Species darunter, und giefst alles schnell auf die zuvor befeuchtete Morsellenform aus; die halb erstarrte, noch warme Masse wird in Tafeln zerschnitten und schnell abgelöst.

Die Morsellenform besteht gewöhnlich aus 2 glatten 2″ breiten und 2 — 3½ Fufs langen Brettchen (dem Boden), die auf 2 — 3 hölzernen Klammern horizontal liegen; zwischen den Brettchen und an den äufsern Seiten werden zahllose Brettchen aufwärts gestellt, so gleichsam Tröge neben einander gebildet, und die Theile der Form mit hölzernen Keilen zwischen den Klammern fest aneinander gefügt, die offenen Enden der Rinnen werden mit Querhölzern gesperrt.

§. 370. Die *Zeltchen (rotulae, tablettes)* sind kleine convexplane Scheibchen, sie werden auf ähnliche Art, wie die Morsellen, bereitet. Es kommen aber selten feste Substanzen (und dann als feines Pulver) zum Zucker, sondern meistens ätherische Oele oder Fruchtsäfte. — Der gepulverte Zucker wird in einer Pfanne von Messing oder Kupfer, die einen kleinen zum Rotuliren zweckmäfsig geformten Ausgufs hat, mit Wasser oder einem Fruchtsaft zu einem Teig angerührt. Die Consistenz des Teiges mufs so seyn, dafs etwas davon mit dem Spatel herausgenommen, nicht sogleich abfliefst, sondern einige Secunden auf dem schiefgehaltenen Spatel vor dem langsamen Abfliefsen liegen bleibt. Man erhitzt die Masse schnell über Kohlenfeuer unter fleifsigem Rühren, bis sie an den Wandungen der Pfanne anfängt zu kochen, nimmt sie jetzt vom Feuer, setzt das nöthige ätherische Oel zu (gut ist es auch, wenn noch ein wenig Zuckerpulver darunter gerührt wird), und tröpfelt es möglichst schnell auf eine kalte Metallplatte. Um die Tropfen von gleicher Gröfse zu bilden, bedient man sich eines kleinen Spatels. — Eine Stricknadel oder der Stiel eines kleinen beinernen Löffelchens, wie sie in Apotheken gebraucht werden, sind auch hierzu zweckmäfsig. — Das Rotuliren mufs schnell gehen, es erfordert eine feste Hand. — Das Bestreichen der Platte mit fettem Oel ist überflüssig; wenn die Consistenz gut getroffen ist, gehen die Täfelchen nach dem Erhärten gut ab.

Man kann auch die Zeltchen bereiten, indem feines Zuckerpulver mit Wasser oder Eiweifs zu Brei angerührt und mittelst eines Trichters ausgetröpfelt wird. — Besser ist es auch, das ätherische Oel erst den fertigen Zeltchen, in etwas Weingeist gelöst, beizumischen.

Zu den Rotuln mufs immer sehr feiner weifser Zucker genommen werden.

§. 371. Die *Kügelchen (trochisci, pastilli)* haben eine ähnliche Form wie die Zeltchen, es sind nämlich kleine platte

Scheibchen, welche öfters auf einer Seite einen Stern oder eine andere mit dem Stempel eingedrückte Figur (Siegel) haben. Gepulverter Zucker wird gewöhnlich mit verschiedenen feinen Pulvern gemengt und mit Tragantschleim zu einem steifen Teig (von Pillenmasseconsistenz) angestofsen, die Masse wird dann auf einer grofsen Pillenmaschine wie Pillen behandelt (§. 377.) und die 10 — 20 Gran schweren Kügelchen mit einem Stempel platt gedrückt; oder man walzt den Teig in dünne Kuchen aus, bestreut diese mit Puder und sticht mit einem Trichter Scheibchen u. s. w. aus. Diese heifsen auch *Täfelchen* (*tabulae*). Wird diese Masse in dünne Stäbchen gerollt, welche man noch umbiegen und spiralförmig aufrollen kann, so sind es die *Stöckchen, Stäbchen* (*bacilli*). (Pfeffermünze.)

§. 372. Die *Chocoladebereitung* gehört jetzt zu den Conditorarbeiten, doch wird sie auch noch in Apotheken vorgenommen. — Chocolade ist ein inniges Gemenge von Cacaobohnen und Zucker, welchem verschiedenes Gewürze zugesetzt wird.

Die gerösteten und entschälten Cacaobohnen werden in einem erwärmten eisernen Kessel oder Mörser mit dem Pistill, oder auf einer erwärmten Marmorplatte mit einer Walze u. s. w. so lange gerieben, bis sie in einen ganz zarten Brei verwandelt sind, dann mit gepulvertem Zucker genau gemengt, das erforderliche Gewürze sehr fein gepulvert zugesetzt, noch warm in Portionen (zu ⅛ bis ¼ Pfund u. s. w.) abgewogen und in Kapseln von Weifsblech ausgeschlagen.

Die Hauptsache ist, den gehörigen Wärmegrad zu beobachten, dafs das Fett der Cacaobohnen schmilzt, aber nicht zerstört wird, und dafs die Masse fein genug gerieben und alles innigst gemengt werde.

§. 373. *Conserven* (*conservae*) sind innige Gemenge von hinreichendem Zucker und frischen Kräutern oder Blumen. — Die frischen Pflanzentheile werden durch Zerschneiden und Zerreiben in einem steinernen Mörser so fein wie möglich zertheilt und mit der vorgeschriebenen Menge gestofsenem Zucker genau gemengt.

§. 374. Die *eingemachten* und *überzuckerten Substanzen* (*condita et confectiones*) werden jetzt selten mehr in Apotheken, sondern meistens in Conditoreien bereitet. — Zum Einmachen frischer Früchte kocht man Zucker mit Wasser oder dem Saft der Früchte zur Tafelconsistenz und legt die Früchte vor dem Erkalten hinein, oder man kocht die Früchte mit der wässerigen Zuckerlösung zur steifen Honigconsistenz.

Das Einmachen mit Zucker dient auch oft blos zum Conserviren der Substanzen wie das Einsalzen (§. 383.). Zucker schützt oft noch besser vor Veränderung als Salz, besonders Fleisch u. s. w.

Die trocknen Confectionen werden auf ähnliche Art bereitet. Aber die überzuckerten Substanzen werden mit dem

zur Tafelconsistenz eingekochten Zucker so lange warm bewegt und gerieben, bis sie hinreichend mit Zucker bedeckt sind. Sie erfordern zum Theil viele Geübtheit.

§. 375. *Latwergen* (*electuaria*) sind Gemenge von Pulver und Zucker- oder Honig-Syrupen, welche eine weiche breiige Consistenz haben. Ihre Consistenz ist etwas verschieden nach dem Zweck des Arztes; *electuarium tenue* hat eine halbflüssige Consistenz, sie fliefst schnell und leicht vom Spatel ab; die gewöhnliche ist mehr mufsigt, und bleibt eine Zeitlang auf dem schiefgehaltenen Spatel liegen, bevor sie abfällt.

Ihre Bereitung ist sehr einfach. Die Pulver werden zuerst genau gemengt, hierauf der Syrup nach und nach unter fleifsigem Rühren zugesetzt. Weiche, halbflüssige Substanzen, wie Extracte, werden vorher mit dem Syrup vermischt. Das Verhältnifs des Syrups zu dem Pulver ist nach der Natur des letztern oft sehr verschieden. Pulver von faserigen Pflanzentheilen, Wurzeln, Rinden, Kräutern, Blumen, erfordern 3—4 Theile Syrup zur gewöhnlichen Latwergenconsistenz, sehr lockere und aufquellende auch 6 und mehrere Theile; im Syrup lösliche Pulver, wie Gummi, viele Salze u. s. w., bedürfen viel weniger; erdige und schwere metallische Theile erfordern oft kaum die Hälfte Syrup. (Letztere sollten nie in Latwergenform gegeben werden, weil sie auch in der sehr steifen bald niedersinken und so ein ungleiches Gemenge bilden.) Die Latwergen, welche faserige Pulver enthalten, werden mit der Zeit steifer, daher sie beim Bereiten eine etwas dünnere Consistenz haben müssen. Auch erleiden die meisten Latwergen mit der Zeit eine schwache Gährung, welches ihrer Güte aber, wenn sie gut bereitet sind, nichts schadet. (Vorsicht beim Aufbewahren, anfangs dürfen sie nicht fest verschlossen seyn; sie müssen an trockenen kühlen Orten stehen.) — Nach längerer Zeit verderben aber die meisten Latwergen dennoch, deswegen sie nicht in grofser Menge vorräthig gehalten werden sollen. — Ausnahme, Theriac. — Jetzt werden sie meistens nur nach Magistralformeln bereitet. — Hierher gehören noch die *Opiate, Looch* und einige *Confectiones, z.* B. confect. Alkermes, welches latwergenähnliche Compositionen sind. (Marmeladen.)

§. 376. *Bissen* (*boli*) unterscheiden sich von den Latwergen nur durch eine steifere Consistenz. Die Pulver werden mit Honig oder einem Extract zu einem zähen steifen Teig angeknetet, woraus Kugeln von verschiedener Gröfse, wenigstens aber Erbsengröfse bis zur Gröfse einer kleinen Faust, geformt werden.

§. 377. *Pillen* (*pilulae*) sind kleine Kügelchen von der Gröfse eines Pfefferkorns bis zur Gröfse einer Erbse. Sie werden aus sehr mannigfaltigen Substanzen zusammengesetzt. In der Regel werden feine Pulver mit einem zähen Extracte zu einer steifen, zähen, schwer knetbaren Masse (Pillenmasse, — massa pilularum) verarbeitet, welche auf der Pillen-Maschine in kleine Cylinder gerollt und dann in Kügelchen zerschnitten werden. Das Zusammenkleben wird mit einem schicklichen Pulver (Streupulver) verhindert. (Ist keines vorgeschrieben, so nimmt man Lycopodium.)

Die Bereitung der Pillen erfordert oft viele Aufmerksamkeit; denn es werden nicht selten Ingredienzien zusammen verschrieben, welche, mit aller Sorgfalt bearbeitet, dennoch keine brauchbare Masse geben. Entwe-

der fehlt ein gutes Bindemittel, oder es ist zu wenig oder zu viel verschrieben, daſs oft, anstatt einer Pillenmasse, ein feuchtes Pulver oder eine Latwerge daraus entsteht. In beiden Fällen ist der Apotheker genöthiget, sich nach eigener Einsicht zu helfen, welches aber nicht bei jedem auf dieselbe Art geschieht, und so erhält der Kranke oft Produkte von der verschiedensten Beschaffenheit. Es setzt daher das Pillenverschreiben praktische pharmaceutische Kenntnisse, besonders genaue Kenntniſs der Form und Natur der zu verschreibenden Substanzen voraus. — Da die verschiedenartigsten Dinge in Pillenform verordnet werden, so ist es schwierig, im Allgemeinen etwas darüber festzusetzen. Die Hauptsache ist, den Pulvern, welche genau gemengt und unter welche alles, was nicht als Bindemittel angewendet wird, wie ätherische Oele, Harze u. s. w., so gleichförmig wie möglich vertheilt seyn muſs, ein zähes Bindemittel in gehöriger Menge zuzusetzen. Dazu eignen sich die meisten Pflanzenextracte am besten. Syrup oder Honig ist in der Regel weniger dazu tauglich. Sind die Pulver faserige Pflanzentheile, so erfordern sie gleiche, höchstens anderthalb Gewichtstheile eines zähen Extracts von gewöhnlicher, d. i. steifer Honigconsistenz. (Es ist besser der Arzt schreibt etwas zu wenig als zu viel Extract vor; denn so kann sich der Apotheker mit einigen Tropfen Wasser helfen, wenn nur hinreichend zähe klebende, in Wasser lösliche Theile vorhanden sind.) Erdige, oder metallische, oder gar lösliche salzige Theile erfordern weit weniger Extract. Enthalten die Pulver viele schleimige Theile, so ist ein wenig Wasser oft das beste Bindungsmittel, so wie harzige Theile sich mit etwas Weingeist oder einer geistigen Tinktur am besten zu einer zähe bindenden Masse vereinigen. Der Arzt überläſst hierbei dem Apotheker die Menge der zuzusetzenden Flüssigkeit. Nicht selten überläſst man ihm aber auch, wie viel er vom Extract als Bindungsmittel nöthig hat. Dieses hat sein Gutes und Schlimmes: weiſs der Arzt ungefähr, wie viel genommen werden muſs, so ist dieses ganz gut; bedarf man aber beträchtlich mehr oder weniger, als der Arzt vermuthet, dann erhält der Patient zu starke oder zu schwache Pillen. Bei heroisch wirkenden Mitteln ist dieses von bedeutendem Einfluſs. Am besten ist es, der Arzt schreibt die *Zahl* der Pillen, welche er haben will, vor, und überläſst dem Apotheker die Menge des zuzusetzenden Bindemittels. Wird hiebei nur nicht aus Unkunde oder Nachlässigkeit im Rechnen so gefehlt, daſs z. B. anstatt 2 Gran Pillen kleine Boli oder so kleine Pillen entstehen, daſs sie kaum geformt werden können, so erhält der Patient immer genau die bestimmte Dosis. (Es versteht sich, daſs hiebei nicht das zu verschreibende Bindemittel das hauptsächlich wirksamste Ingredienz sey, sonst müſste man umgekehrt dessen Gewicht vorschreiben, und dem Apotheker überlassen, es mit einem vorzuschreibenden Pulver in Pillenform zu verwandeln. Es taugen daher heroisch wirkende Mittel, wie *bals. peruv.*, *bals. Copaivae*, *Terebinthina* u. s. w. [Magnesiazusatz verdickt aber den Copaivbalsam (auch manchen Terpentin), daſs er zu Pillen geformt werden kann; vergl. Bd. 2. und Magazin für Pharmacie Bd. 23. S. 61.] nicht als Bindemittel, welche man in unbestimmter Menge zusetzt; ohnehin geben diese kein gutes Bindemittel ab, und es ist besser, man schreibt die Quantität vor, welche man in Pillenform haben will. Dieses gilt auch von narkotischen Extracten.) — Die Güte der Pillenmasse hängt ab: 1) von der gleichförmigen innigen Mengung der Ingredienzien; weder durch das Auge noch durch das Gefühl dürfen heterogene Theile mehr erkannt werden; 2) daſs sie möglichst fest, jedoch noch knetbar und zähe sey; je länger sie bearbeitet wird, um so besser wird sie. Eine zu weiche Masse gibt Pillen, welche bald zusammenballen. — Das Bearbeiten geschieht in Mörsern von Metall, am besten in eisernen; bei einiger Vorsicht lassen sich aber die Pillen recht gut in steinernen Mörsern oder Reibschalen kneten; es ist reinlicher. Messing arbeitet sich leicht ab und wird auch leicht von den Substanzen angegriffen; schwefelhaltige Substanzen oder quecksilberhaltige u. s. w. durfen nie darin verarbeitet werden. (An der Luft zerflieſsliche Substanzen taugen nicht zu Pillen: werden sie aber verschrieben, so müssen die Pillen in wohlverschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden.)

Die Pillenmaschine, womit die Pillen formirt werden, besteht aus einem breiten und einem schmalen Brettchen, welche genau aufeinander passende canellirte Metallstücke, gewöhnlich von Messing, enthalten. Die Kanäle sind gleichweit und sind durch scharfe Ränder getrennt; gewöhnlich sind es 30 Kanäle. Auf dem breiten Brettchen wird die Pillenmasse mit dem schmalen erst in Cylinder gerollt, diese werden quer auf die Kanäle des breiten Brettchens gelegt und mit den darauf passenden Kanälen des schmalen Brettchens, durch Hin- und Herschieben desselben, abgeschnitten, und mit den Fingern vollends rund geformt.

Man hat auch Pillenmaschinen mit Kanälen von Stahl und hartem Holze und Elfenbein oder Knochen. Diese müssen bei Ingredienzien angewendet werden, welche das Messing angreifen. — Von dem Signettchen. — Die Pillen müssen fest, schön rund und gleichgrofs seyn.

Zuweilen werden die Pillen, anstatt sie mit einem Pulver zu bestreuen, vergoldet oder versilbert. Zu dem Ende legt man einige Gold- oder Silberblättchen in eine kleine runde, aus 2 Halbkugeln bestehende Büchse, bringt darauf 10—20 oder mehr Pillen, bedeckt diese wieder mit einigen Blättchen, verschliefst die Büchse und schwenkt sie eine Zeitlang im Kreise; die vorher noch ein wenig feuchten Pillen werden jetzt mit Gold oder Silber überzogen seyn.

§. 378. Die *Räucherkerzchen* (*candelae fumales*) werden den Pillen analog verfertiget. Es werden nämlich aus Kohle und wohlriechenden Harzen gemengte Pulver mit Tragantschleim zu einer steifen zähen Masse angestofsen, woraus kleine, mit 3 Füfsen versehene Kegel mit den Fingern geformt werden, die man austrocknet. — Ueber Räucherkerzchen-Formen u. a. Vorschläge siehe *Trommsdorff's* Journal der Pharm. Bd. I. St. 1. S. 301. St. 2. S. 252, Bd. IX. St. 1. S. 132, 159. und Repert. für die Pharm. Bd. XIV. S. 355. *Rüde's* Messer zum Schneiden der Räucherkerzchen, wobei das Formen entbehrt wird. Ebendas. Bd. XVI. S. 432.

Der *Ofenlack* (*massa ad fornacem*) ist ein inniges Gemenge verschiedener wohlriechender Harze und ätherischer Oele, welche in gelinder Wärme erweicht werden, und woraus man kleine Cylinder verfertiget.

§. 379. *Sparadrap* (*sparadrapa*) nennt man mit einer Wachsmasse getränkte Leinwand oder Papierstreifen. Sie werden durch Eintauchen in die fliefsende Masse bereitet, das überflüssige Wachspflaster entfernt man durch Abtröpfelnlassen und Abschaben nach dem Erkalten.

§. 380. Die *Harnröhrekerzen* (*cereoli, bougies*) sind Sparadrap, welcher in dünne Cylinder gerollt ist. Man gibt den mit Wachsmasse getränkten feinen Leinwandstreifen am besten die Gestalt einer geraden, vorn abgestumpften Messerklinge von 8 bis 12″ Länge und ungefähr 1 bis 2″ Breite, rollt sie auf einer glatten Platte, die im Winter *gelinde* erwärmt seyn mufs, von der den *geraden* Rücken vorstellenden Seite anfangend, auf, und sucht sie durch wiederholtes Rollen und Drücken mit der Hand oder einem glatten Brettchen in *derselben* Richtung so fest wie möglich zu machen.

Das *Wachspapier* (*charta cerata*) gehört noch hierher; es wird bereitet, indem ein Bogen Papier auf einer erwärmten Kupferplatte mit Wachs bestrichen und dasselbe mit einem trockenen Waschschwamm gleichförmig verbreitet wird.

Den *Wachsschwamm* (*spongia cerata*) erhält man, wenn feine, von den erdigen Concretionen befreite Waschschwämme in fliefsendes Wachs

getaucht und zwischen erwärmten Platten geprefst werden. — Der *präparirte Schwamm (spongia praeparata)* ist dem Wachsschwamm meistens vorzuziehen. Feine, nicht sehr dicke, etwas lange Schwämme werden mit einer sehr dünnen Gummilösung getränkt und der Länge nach mit dünnem Bindfaden so fest umschnürt, dafs Schnur an Schnur anliegt, und der Schwamm dünne Cylinder bildet, welche man trocknen läfst.

Einige *gemengte Salben* und *Pflaster* gehören zum Theil hierher; da aber bei den meisten chemische Verbindung mit eben so wesentlich ist, so werden sie bei den chemischen Operationen abgehandelt. — Ueber *Pflasterstreicher* s. Magaz. für Pharmac. Bd. 18. S. 78.

§. 381. Die *Leimpflaster*, worunter das sogenannte *englische Pflaster (emplastrum anglicum)* das bekannteste ist, bereitet man durch Aufstreichen einer Leimlösung auf Taffet.

Zur Bereitung des englischen Pflasters wird mit einem Pinsel eine aus 1 Theil feiner Hausenblase und 12 Theilen Wasser oder wässerigem Weingeist (Branntwein) bestehende warme colirte Leimlösung wiederholt so oft auf in einem Rahmen ausgespannten Taffet getragen, bis derselbe eine recht glänzende Oberfläche hat. Man setzt gewöhnlich noch in Weingeist gelöste Benzoe, peruvianischen Balsam u. s. w. zu, was aber unnöthig ist, und oft, als Reizmittel, mehr nachtheilig wirkt. — Das *englische Pflaster* darf nur auf einer Seite kleben, und mufs sehr fest an die Haut anhängen. Zusätze von Gummi u. s. w. verschlechtern es. — Man hat es von verschiedener Farbe, gewöhnlich schwarz oder fleischfarben. Auch werden Goldschlägerhäutchen mit Leimlösung überzogen.

§. 382. Das *Verzinnen* soll man, wo es nöthig ist, auch in Apotheken vornehmen. Es wird nämlich die innere Oberfläche kupferner Kessel oder Pfannen mit einer dünnen Lage Zinn bedeckt.

Man erhitzt die wohlgereinigten blanken Gefäfse, giefst fliefsendes Zinn hinein, streut etwas Salmiakpulver in das erhitzte Gefäfs und verbreitet das Zinn mit einem in der Hand zu haltenden Ballen Hanf oder Werg überall auf der innern Fläche. — Erfordert Aufmerksamkeit und Gewandtheit, damit man die rechte Erhitzung trifft, und das Zinn schnell gleichförmig verbreitet. — Ueber *nasse* Verzinnung.

§. 383. Das *Einsalzen* geschieht bei frischen wohlriechenden Blumen, um sie haltbar zu machen. Sie werden in Ständern, Böttigen oder Töpfen lagenweise mit Kochsalz bestreut und geprefst.

§. 384. Zu den mechanischen Operationen gehören noch die Verfertigung von Kapseln, Tuten, Papiersäcken, Ueberziehen und Füttern der Schachteln, Signaturenausschneiden u. m. A., welche durch praktische Anleitung und Uebung, aber nicht durch Beschreibung erlernt werden können.

### B. *Von den chemischen Operationen und den dazu nöthigen Geräthschaften.*

§. 385. Die chemischen Operationen bezwecken *Mischungen* und *Scheidungen;* sie sind meistens weit schwieriger und verwickelter als die mechanischen Operationen, und sezzen, aufser mechanischer Fertigkeit, gründliches chemisches Wissen voraus (§. 8.); sie werden hier im Allgemeinen be-

schrieben, und sich dabei auf die bereits abgehandelten physikalischen und chemischen Grundsätze bezogen. Zugleich werden die dabei nöthigen Geräthschaften und die Art ihrer Anwendung mit beschrieben.

§. 386. Die chemischen Verbindungen wurden in losere — Lösungen — Mischungen des ersten Grades — chemische Gemenge, und in festere, innigere Auflösungen — Einungen — Mischungen des zweiten Grades — chemische Gemische, eingetheilt. Nach dieser Eintheilung sollen auch die chemischen Operationen abgetheilt werden. Mit den loseren anfangend, werden diejenigen, welche Mischungen bezwecken, zunächst, hierauf diejenigen, wodurch Scheidungen, oder Mischungen und Scheidungen bewirkt werden, abgehandelt.

Schwierigkeit dieser Eintheilung; es findet ein allmähliger Uebergang statt.

§. 387. Als eines der wichtigsten Agentien bei chemischen Operationen mufs die *Wärme* angesehen werden, weil sie, wie bei der Lehre von der Affinität gezeigt wurde, vorzüglich die chemische Thätigkeit bedingt. Darum wird mit den Mitteln zur Hervorbringung und Regierung der Wärme (mit der Feuerung) angefangen.

In der Pharmacie bedient man sich meistens der Holzkohlen oder des Holzes, seltner (wenigstens in dem gröfsten Theil von Deutschland) der Steinkohlen, des Torfs u. s. w. zur Feuerung. Zur Unterhaltung und Regierung des Feuers dienen die *Oefen*, deren man verschiedene in Apotheken hat. —

Die Oefen zum pharmaceutischen Gebrauch haben gewöhnlich 3 Abtheilungen: a) den Ascheuheerd, der unterste Theil, welcher die Asche des Brennmaterials aufnimmt und zugleich der Luft Zutritt zum Brennmaterial gestattet; eine gewöhnlich mit einem Thürchen versehene Oeffnung; b) den Feuerraum, welcher das Brennmaterial enthält; ein eiserner Rost scheidet den Feuerraum vom Aschenheerd; c) den Arbeitsort, welcher die zu bearbeitenden Substanzen und dazu nöthigen Geräthschaften enthält. Oft ist Arbeitsort und Feuerraum eins.

Man hat *Windöfen*, *Reverberiröfen*, *Kapellenöfen*, *Blasenöfen* u. a., von denen die gebräuchlichsten kurz beschrieben werden sollen.

Der *Windofen* ist entweder tragbar oder feststehend. Der tragbare besteht gewöhnlich aus einem Cylinder von starkem Eisenblech, der nach Bedarf 1½ bis 2 Fufs hoch ist, und 1 Fufs oder mehr Durchmesser im Lichten hat. Er ist unten verschlossen, oben offen und ruht auf Füfsen; oberhalb dem mit einem Thürchen versehenen Aschenloch ist ein Rost, über welchem der Feuerraum, mit Ziegeln oder Backsteinen, 1 bis 1½ Zoll dick gefüttert, ist, oder besser ein 2ter dicker hohler Cylinder von gebranntem Thon bildet die Fütterung; zuweilen hat der Cylinder zur Seite ein zweites Thürchen zum Einfeuern; oft fehlt dieses, und es wird von oben Brennmaterial eingetragen. Feuerraum und Arbeitsort sind hier nicht getrennt. —

Wird auf den Windofen eine gewölbte Kuppel mit langer Zugröhre aufgesetzt, so wird er in einen *Schmelzofen* umgewandelt, welcher mit dem *Reverberirofen* im Ganzen eins ist. Man verfertigt auch Windöfen von gebrannter Erde, mit mehreren Aufsätzen, die zum Theil Einschnitte zur Seite haben, um Retorten u. s. w. einzulegen. Sie sind besonders im Kleinen sehr brauchbar. Der feststehende Windofen wird meistens von

Backsteinen aufgeführt. Er hat dieselbe innere Einrichtung, er kann übrigens im Innern rund oder 4eckig seyn. — Führt man über der obern Oeffnung einen sich allmählig etwas erweiternden Schlot 8 bis 12 Fuſs hoch fort, wobei vorn eine hinreichend groſse Oeffnung zum Einfeuern u. s. w. gelassen wird, welche mit einem aufrechtgestellten eisernen Deckel oder Thürchen verschlossen werden kann, so hat man einen wirksamen Schmelzofen. (Durch Gebläse wird noch weit mehr Hitze hervorgebracht; es wird aber in Apotheken selten angewendet.)

Die Oefen, welche fest eingesenkte oder eingemauerte Kessel, Kapellen u. s. w. enthalten, weichen in ihrer innern Einrichtung vom gewöhnlichen Windofen etwas ab. Meine Einrichtung dieser Oefen ist folgende: Der länglich viereckige Aschenheerd wird ungefähr 8″ weit und 6—8″ hoch im Lichten mit Backsteinen aufgeführt; er muſs mit einem wohlschliessenden Thürchen oder Schieber versehen seyn. Der 8—9″ lange und eben so breite Rost besteht aus $^3/_4$″ dicken 4eckigen Eisenstangen, welche in einer Entfernung von $^1/_3$″ flach (nicht auf den Kanten) nebeneinander liegen. Er wird nicht ganz in der Mitte des Ofens, sondern ungefähr 1 bis 2″, nach der Gröſse des Kessels, der Einfeuerung zu genähert, so gelegt, daſs die Stäbe der Länge nach gegen die Einfeuerungs-Oeffnung liegen. Den Rost umschlieſsen 4 plattgelegte Backsteine, so daſs eine 4eckige Vertiefung von der Weite des Rostes und der Höhe der Backsteine (ungefähr $1\frac{1}{2}$″ hoch) über dem Rost entsteht; an der Einfeuerung wird zweckmäſsig ein eisernes Plättchen gelegt. Von dieser 4eckigen Einfassung wölbt man den Feuerraum in die Runde, so zwar, daſs gleich anfangs die stärkste Rauchung entsteht, welche sich nach oben nach und nach cylinderartig verliert. Zwischen der Mauer oben und dem Kessel bleibt ein Raum von $1\frac{1}{2}$″, der Schluſsstein hat $1\frac{1}{2}$ bis 2″ Dicke. Die Höhe des Feuerraums vom Rost bis an den Boden des Kessels beträgt 8 bis 10″. Wo der Zug hinausgeführt wird, kann man, etwas oberhalb dem Boden des Kessels, einen 4—6″ breiten Backstein vorspringen lassen, welcher an den Kessel stöſst, damit das Feuer dort anprallt, und, bevor es durch den Zug entweicht, um den Kessel schlägt. Die mit einem Thürchen, Schieber u. s. w. zu verschlieſsende Einfeuerungsöffnung hat die Breite des Rostes, und seine Höhe muſs mit dem Boden des Kessels parallel stehen. Der Zug wird mit gewöhnlichen Ofenröhren oder kleinen gemauerten Rauchfängen fortgeführt; sie dürfen nicht zu nieder, auch nicht zu enge seyn, müssen wenigstens 5—6″ Höhe und 5—6″ im Lichten haben, auch mit Klappen oder Schiebern versehen seyn. Den Zug kann man in eine Dörre u. s. w. führen. Dieser Ofen dient zu Sandkapellen, Kesseln, Destillirblasen u. s. w., und zwar bei dem angegebenen Verhältniſs für Kessel bis mehr als 2′ Durchmesser; bei viel gröſsern Kesseln muſs der Rost u. s. w. etwas, jedoch im Verhältniſs immer nur wenig, gröſser gemacht werden. Ein solcher Ofen gibt bei wenig Brennmaterial sehr viele und anhaltende Hitze; auch hat man die Regierung des Feuers mittelst der Schieber ganz in seiner Gewalt. (Die Abbildung dieses Ofens siehe in *Geiger's* S. 130 angeführtem Werke.) — Auch *Circulirfeuer* ist bei eingemauerten Kesseln zum Wasserbad u. s. w. zweckmäſsig. Die Kessel werden in die, übrigens dem beschriebenen ganz gleichen, Oefen so eingemauert, daſs fast parallel mit dem Boden ein Schluſsstein läuft und ein zweiter 4—6″ höher rings um den Kessel in geringer Steigung, so daſs zwischen beiden, von der Einfeuerung gegenüber anfangend, ein 4 bis 6 Zoll hoher und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll weiter Raum rings um den Kessel bleibt, der sich in den Rauchfang endigt, wodurch das Feuer, auſserdem daſs es den Boden bespielt, genöthigt ist, erst um den Kessel herum zu laufen, ehe es an den Rauchfang kommt. Dabei ist darauf zu sehen, daſs der Zug um den Kessel möglichst *tief* geleitet werde, sonst wirkt die Hitze zu weit oben und schadet auch dem Kessel, wenn er wenig Wasser enthält

Der gewöhnliche Fehler der Oefen ist, daſs der Rost und Feuerraum viel zu groſs sind. Die Stäbe des Rostes liegen zu weit auseinander, wobei viel Brennmaterial unnütz verschwendet wird. Oft ist der Feuerraum

zu hoch, oder zu nieder. Im erstern Falle wirkt das Feuer wegen der Entfernung vom Kessel zu wenig, im letztern entweicht die Hitze zu schnell durch den Zug; auch brennt das Feuer in einem zu gedrückten Raum nie so lebhaft, als wenn ihm der gehörige Raum gelassen wird. Die Flamme mufs sich ausbilden können: selbst bei Kohlen ist dieses der Fall; die Nähe des starkleitenden Kessels verhindert wohl auch etwas das lebhafte Verbrennen. Die Züge sind oft ganz vernachläfsigt, oder zweckwidrig angebracht u. s. w.

Man hat beim Einfeuern darauf zu sehen, dafs das Aschenloch und der Rost wohl gereinigt sind. Das Brennmaterial mufs nur auf dem Roste, nicht auch auf den Wänden des Feuerraums liegen; daher das Holz nur 8" lang seyn darf. Das Einfeuerungsthürchen mufs immer verschlossen seyn, und das Feuer durch Oeffnen und Schliefsen der Züge regiert werden.

*Galeeren-Oefen* sind Oefen, welche mehrere Kapellen enthalten; die Feuerung geschicht in einem gemeinschaftlichen Kanal; die Retortenhälse liegen zu beiden Seiten des Ofens heraus. In Apotheken wendet man sie nicht an, aber mit grofsem Vortheil in chemischen Fabriken. Man hat noch andere Oefen, auch solche, in welchen man das Feuer nach mehreren Richungen hinleiten, und wo es an mehreren Orten zugleich benutzt werden kann. (Dergleichen Oefen sind in *Buchner's* Inbegriff a. a. O. S. 20 u. ff. beschrieben und abgebildet.) Doch leisten solche complicirte Oefen nicht immer, was man damit bezweckt, und Einfachheit mit Zweckmäfsigkeit verbunden, ist auch hier allen Künsteleien vorzuziehen.

Der *Lampenofen* wird bei Arbeiten im Kleinen angewendet. Man bedarf eigentlich dazu blos eines mit Luftlöchern versehenen Cylinders von Glas, gebrannter Erde u. s. w., in welchen eine argandische Lampe, die man am besten mit Weingeist füllt, gestellt wird (eine sehr zweckmässige Weingeistlampe hat *Fuchs* in Landshut beschrieben, Repert. für die Pharm. Bd. IX. S. 164 ff., und *Buchner* a. a. O. S. 208. S. ferner die Fig. 8 A. d. Kupfertafel. — Weit mehr Hitze gibt aber die *Lampe mit doppeltem Luftzug*. Die Beschreibung und Abbildung s. in *Mitscherlich's Chemie* Bd. I. S. 253. Vergl. ferner Fig. 8 B. der Kupfertafel). Die Gefäfse setzt man entweder gerade auf den Cylinder, oder auf Ringe, Drahtkörbe u. s. w. — Ein Stativ von Eisen, an welchem sich eiserne Ringe oder Drahtkörbe höher und niederer stellen lassen, ist hiebei sehr vortheilhaft. (Die Beschreibung und Abbildung eines solchen siehe in *Trommsdorff's* pharm. chem. Wörterbuch Bd. III. S. 63. Auch in *Döbereiner's* Grundrifs der Chemie, 3te Aufl., Tab. I. Fig. 12., ist ein solches Stativ abgebildet.)

Um eine starke Hitze im Kleinen hervorzubringen, dient vorzüglich das *Löthrohr* oder die *Löthlampe*. Letztere wendet man mit Vortheil zum Biegen der Glasröhren an. Mittelst eines Blasebalgs wird die atmosphärische Luft durch eine kegelförmig sich verengernde feine Röhre in die Flamme einer Oel- oder Talglampe geblasen, oder es werden die Dämpfe des durch eine Lampe erhitzten Weingeistes aus einem Behälter in eine feine Röhre durch die Flamme einer Lampe getrieben und das mit Vorsicht in der Flamme erweichte Glas nach Bedarf gebogen. (Siehe Fig. 9. der Kupfertafel. — Die Beschreibung und Abbildung eines guten Löthrohrs s. in *Mitscherlich's Chemie* Bd. I. S. 258 und Fig. 9 B. der Kupfertafel). — Zu Versuchen im Kleinen ist das Löthrohr höchst wichtig.

§. 388. Die Gefäfse, worin man Substanzen erwärmt, werden nicht immer unmittelbar dem Feuer ausgesetzt, sondern öfters mit einer Hülle umgeben, damit die Hitze langsam und gleichförmig zutrete, auch länger anhalte. Dieses sind die sogenannten *Bäder*. Man hat vorzüglich *Sandbäder* und *Wasserbäder* (auch *Dampfbäder*).

Zu den Sandbädern dienen die *Kapellen*: gufseiserne Kessel mit umgeschlagenem, breitem Rande, gewöhnlich auf einer Seite oben mit einem

halbzirkelförmigen Ausschnitt versehen. Sie werden in den S. 145 beschriebenen Ofen fest eingemauert und mit Sand gefüllt. Sie dienen zu Destillationen in Retorten und Sublimationen (§. 420).

Zum Wasserbad dient ein kupferner Kessel, der mit einem flachen Deckel von Kupfer (besser dickverzinntem Gufseisen) versehen ist, worin Löcher von verschiedener Weite sind, in welche zinnerne, mit Deckeln versehene Büchsen gesenkt werden. (Die ausführliche Beschreibung und Abbildung eines solchen Wasserbades siehe in dem S. 130 angeführten Werke, *Beschreibung der Realschen Presse* u. s. w. Eine Verbesserung dieses Wasserbades von *Reindorf*, in Verbindung mit einem Destillationsapparate, ist im Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 174 und 291 beschrieben und abgebildet. Nachträge hiezu enthält Band 26. des Magazins. Siehe auch die Abbildung auf der Kupfertafel Fig. 12.) — Andere Vorrichtungen zu Wasser- und Dampfbädern werden später abgehandelt.

Da das Wasser nur 80° R. bei gewöhnlichem Druck der Luft annehmen kann (S. 95) und wässerige Flüssigkeiten im Wasserbad in verschlossenen Gefäfsen (bei Destillationen) nur langsam sich verflüchtigen, eine zu hohe Temperatur aber vorzüglich organische Körper zerstört, so wäre ein Bad, welches eine nur einige Grade höhere Temperatur annehmen kann, um die im eingeschlossenen Gefäfse befindliche Flüssigkeit zum Kochen zu bringen, wobei diese aber noch nicht zerstört werden kann, sehr zweckmäfsig. Dazu dienen mehrere Salzlösungen, z. B. von Kochsalz u. a. Durch Versuche fand ich eine *concentrirte Lösung von salzsaurem Kalk* (welcher häufig bei pharmaceutischen Arbeiten als Nebenproduct gewonnen wird) vorzüglich vortheilhaft. Die Destillation des Wassers ging lebhaft; selbst Essigsäure, aus doppelt schwefelsaurem Kali und wasserleerem essigsaurem Bleioxyd, destillirte vollständig über, ohne den geringsten brenzlichen Geruch zu erhalten. Die Temperatur stieg bis auf 100 bis 105° R. und darüber. Um eine gleichförmige Hitze zu unterhalten, mufs das verdunstete Wasser beständig durch Nachtröpfeln von frischem ersetzt werden *).

## *Operationen, welche Mischungen und Scheidungen des ersten Grades bezwecken*

§. 389. Dafs feste Körper durch Wärme häufig tropfbarflüssig werden (schmelzen) und expansibelflüssig (sich verflüchtigen), ist S. 15 u. 91 erörtert. Beim Schmelzen und Verflüchtigen werden Mischungen und Scheidungen des ersten und zweiten Grades bewirkt. Die lösende Kraft der Lösungsmittel wird, wie §. 141 angeführt wurde, durch Wärme vermehrt. Wird bei der Lösung der zu lösende Körper von dem Lösungsmittel ganz aufgenommen, so heifst die Lösung *total*, nimmt das Lösungsmittel nur einen Theil (Mischungs- oder Gemengtheil) von demselben auf, so ist die Lösung *partiell*.

§. 390. Die totale Lösung ist meistens ein sehr einfacher Procefs. Sind die Körper tropfbarflüssig, so werden sie blos zusammengeschüttet. Sind mehrere Flüssigkeiten in verschiedenen Mengen zu vermischen, so werden die kleinsten Mengen zuerst gemischt, und die gröfsern nach und nach zugesetzt. Manche Flüssigkeiten, wie Vitriolöl und Wasser oder Weingeist, entwickeln beim Vermischen viele Wärme. Man setzt Ersteres in kleinen Mengen vorsichtig zu Letzterem.

*) Ueber den Siedepunkt verschiedener Salzlösungen s. auch *Griffiths* im Mag. für Pharm. Bd. 16. S. 331.

(Andere Verfahrungsart siehe im Repert. für die Pharm. Bd. IV. S. 190). Feste Körper werden vorher möglichst zertheilt (bei leichtlöslichen Salzen, Zucker u. s. w. ist dieses nicht immer nöthig), und mit dem Lösungsmittel, nachdem es nöthig ist, warm oder kalt in Berührung gesetzt. Durch Umrühren und Schütteln befördert man die Lösung.

Die Lösungen müssen, wenn sie reine Gemische sind, klar seyn. Fremdartige trübende Theile müssen durch Koliren oder Filtriren abgesondert werden.

§. 391. Die *wässerigen Salzlösungen*, die *Lösungen der Alkalien in Wasser*, erfordern keine besonderen Handgriffe. Man hat nur darauf zu sehen, dafs keine Gefäfse dazu angewendet werden, welche der Lösung fremde schädliche Theile mittheilen. Im Kleinen bedient man sich dazu meistens der Reibschalen von Steinzeug, Porcellan. Glas, oder Serpentin; im Grofsen: Schüsseln von Steingut, Pfannen oder Kessel von Zinn, oder verzinntem Kupfer; Alkalien werden in eisernen Geschirren gelöst, weil sie Zinn und andere Metalle angreifen. — Nach dem Zweck und der gröfsern oder geringern Löslichkeit der Salze werden sie in der Kälte oder in der Wärme gelöst. Hiebei mufs man nothwendig die verschiedene Löslichkeit der Salze in der Hitze oder Kälte kennen.

§. 392. Das *Zerfliefsen* (*deliquescentia*) gehört auch hierher. Es ziehen nämlich mehrere feste Körper Feuchtigkeit aus der Luft an, lösen sich in derselben und zerfliefsen. Man setzt sie auf flachen offenen Gefäfsen an einen feuchten Ort, in den Keller, bis sie zerflossen sind. Man nannte diese Flüssigkeiten ehedem *Oele* (*olea*), jetzt *Liquor*, und bereitet sie durch unmittelbares Lösen in der gehörigen Menge Wasser. (Oefter ist zwischen beiden ein Unterschied.) — Mehrere Salze u. s. w., welche viel Krystallisationswasser haben, werden in gelinder Wärme flüssig; dieses nennt man auch *Zerfliefsen* oder *Zergehen* (*Alaun*).

§. 393. *Schleim* (*mucilago*) ist eine dickliche, etwas zähe wässerige Lösung des Gummi's. Gewöhnlich wird Gummi in Pulverform mit Wasser nach und nach angerieben und gelöst. Man mufs gleich anfangs eine hinreichende Menge, aber nicht zu viel, Wasser zusetzen, so dafs bei schnellem Umrühren keine steifen Klumpen, sondern ein zäher Schleim entsteht, welcher, unter fleifsigem Reiben, mit der gehörigen Menge Wasser nach und nach vermischt wird. Das Gummi erfordert nach seiner Beschaffenheit verschiedene Mengen Wasser zu einem dicklichen Schleim; z. B. arabisches Gummi bedarf 3, Tragant 48 Theile Wasser, um Flüssigkeiten von gleicher Consistenz zu erhalten. Besser ist es, der Arzt schreibt die Mengen von Gummi und Wasser vor, weil die Bestimmungen zu Schleim oft sehr abweichend sind. (Von den übrigen Schleimen bei der partiellen Lösung §. 402.)

§. 394. Die *Emulsion* (*emulsio*) ist keine reine Lösung, sondern zum Theil ein inniges Gemenge von fettem Oel oder Harz mit einer schleimigen oder eiweifshaltigen Lösung, wodurch eine trübe milchige Flüssigkeit entsteht.

Man bereitet die Emulsion auf verschiedene Art: arabisches Gummipulver und Mandelöl werden zu gleichen Theilen oder 1 Gummi mit 2 Oel mit wenig Wasser zu einem dicken zähen Schleim anhaltend gerieben, bis

keine öligen Theile mehr zu bemerken sind, hierauf wird die gehörige Menge Wasser in kleinen Portionen unter fleifsigem Reiben nach und nach zugesetzt; oder man reibt das Gummi mit Wasser zu einem dicken Schleim an, rührt das Oel nach und nach darunter, reibt alles so lange, bis keine öligen Theile mehr zu bemerken sind, und setzt das Wasser nach und nach zu. Auf 1 Theil Oel kommen 12 Theile Wasser (*emulsio arabica oleosa, em. regenerata*). Eben so werden Harze und Balsame mit Gummi, Eidotter und Zucker u. s. w. zu milchigen Flüssigkeiten abgerieben. — Schleimharze, wie G. Ammoniac., Galbanum, Asa foetida, geben, mit Wasser angerieben, an sich schon eine Emulsion. Die Hauptsache bei Bereitung derartiger Emulsionen ist, dafs man das Oel, Harz u. s. w. mit dem Schleim oder Eidotter, oder das Schleimharz mit ganz wenig Wasser recht anhaltend reibt, und das übrige Wasser besonders anfangs in kleinen Mengen zusetzt.

Die Bereitung der *Mandelmilch (emulsio Amygdalarum)* gehört zum Theil zur partiellen Lösung. Man zerstöfst die Mandeln mit wenig Wasser zu einem zarten Brei, (wozu geräumige Marmormörser mit hölzernen Pistillen sehr zweckmäfsig und reinlich sind) rührt dann das Wasser in kleinen Portionen nach und nach hinzu und colirt die Milch. Auf 1 Theil Mandeln kommen 12 Theile Wasser. (Auf ähnliche Art verfährt man bei andern öligen Samen.) Wird noch ein Theil arabisches Gummi in der Mandelmilch gelöst, so ist es die *emulsio arabica sine oleo*. Es ist indessen auch bei den Emulsionen besser, der Arzt schreibt die Mengen aller Substanzen vor. (Ueber Emulsionen vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 31. S. 271.)

§. 395. Die *Syrupe (syrupi)* sind wässerige Lösungen des Zuckers von etwas dickflüssiger Beschaffenheit. Ihre Bereitung ist sehr einfach. Zucker wird in ungefähr der Hälfte seines Gewichtes von einem Fruchtsaft oder einem wässerigen Auszug in der Wärme gelöst, die Flüssigkeit einige Walle aufkochen lassen, und durchgeseihet. — (Einige Syrupe, wie Violen-Syrup, dürfen nicht zum Kochen erhitzt werden, weil sie sonst zerstört werden.) Die Syrupe müssen klar seyn, einige ausgenommen, wie Mandelsyrup. (Nach *Gruel* bereitet man den Mandelsyrup, indem die geschälten und wohl abgetrockneten Mandeln mit $^4/_9$ von der vorgeschriebenen Menge Zucker, ohne Zusatz von Wasser, so lange gestofsen und gerieben werden, bis ein ganz gleichförmiger Teig daraus wird, dann nach und nach $^2/_3$ der vorgeschriebenen Menge Wasser zusetzt, auspreſst, den Rückstand auf dem Kolatorium mit dem letzten Drittel Wasser auswäscht und alles mit Zusatz von den $^5/_9$ des fehlenden Zuckers über gelindem Feuer bis zum vollkommenen Lösen des Zuckers erwärmt, ohne Kochhitze anzuwenden. Dieser Syrup ist fast klar und scheidet sich nie ab [Magaz. für Pharmac. Bd. 3. S. 59]. Kürzer und eben so gut ist es, die Mandeln mit der ganzen Menge Zucker so fein wie möglich zu stofsen, alles durch ein ziemlich feines Sieb durchzuschlagen, mit der vorgeschriebenen Menge lauwarmem Wasser nach und nach anzurühren und, nachdem aller Zucker gelöst ist, durchzuseihen. — Althäasyrup wird nach *Clereau* zweckmäfsig mit dem *kalten* Aufgufs der Wurzel bereitet, — ebendas. Bd. 17. S. 96). Manche werden auch clarificirt (§.361). Sie müssen die gehörige Consistenz haben, welche man am besten durch das Aräometer erforscht. — Ein Tropfen Syrup auf eine kalte Platte gebracht, darf sich nicht schnell verflächen und bei ihrer Neigung nur langsam abfliefsen.

§. 396. Die *Honige (mella)* sind den Syrupen sehr ähnlich. Man reinigt den rohen Honig durch Aufkochen mit Wasser, Abschäumen (§. 361) und Koliren (*mel despumatum*). Besser wird er gereinigt, wenn man ihn in seinem 2 — 3fachen Gewichte

Wasser löst, die Lösung in einem hohen Topf, welcher 1 — 2" über dem Boden eine zu verschliefsende Oeffnung hat, an einem kühlen Ort 2 bis 3 Tage hinstellt, den klaren Honig durch die Seitenöffnung abläfst, den trüben Rest durch wiederholtes Aufschütten auf ein Kolatorium ebenfalls hell bringt, und alles im *Wasserbad* zur Honigdicke verdampft. Der Honig behält so seine natürliche Farbe, Süfsigkeit und Geruch, während der auf die gewöhnliche Art gereinigte Honig braun wird und einen angenehmen Beigeschmack erhält. (Ueber *Menegazzi's* Reinigung des Honigs mit Gallusabsud s. *Dingler's* polytechnisches Journal Bd. XXIX. S. 225.)

Die *Honigsäfte* und *Sauerhonige (oxymella)* werden mit gereinigtem Honig wie die Syrupe bereitet. Nur müssen sie mehr verdampft werden, bis sie Syrupconsistenz erhalten, wobei aber flüchtige wirksame Stoffe zum Theil verjagt werden. Es ist daher weit besser, den nach eben angegebener Methode gereinigten und zur dicken Consistenz verdampften (oder auch ganz klaren frischen) Honig mit der Hälfte Essig u. s. w. kalt oder bei gelinder Wärme zu vermischen, und so vorräthig zu halten. (S. auch Magaz. für Pharm. Bd. 24. S. 378.)

§. 397. Die *geistigen Lösungen* (einige *Spiritus* und *Tinkturen*) sind Lösungen fester oder tropfbarflüssiger Körper in Weingeist. Sie werden wegen dem flüchtigen Menstruum in der Regel in verschlossenen Gefäfsen (in gläsernen Flaschen u. s. w.) bereitet. Gewöhnlich wird die verkleinerte feste Substanz mit dem geistigen Lösungsmittel unter öfterm Schütteln bis zur völligen Lösung warm oder kalt in Berührung gelassen, und durch Filtriren von fremdartigen Theilen befreit (*Spirit. Saponis, camphoratus; Tinct. Aloes* etc.)

§. 398. *Mixtur* (*mixtura*) wird ein tropfbares Gemische verschiedener Flüssigkeiten und Lösungen fester Körper, dem öfters feste feinzertheilte Körper beigemengt werden, genannt. Gewöhnlich werden die Mixturen als Magistralmittel von den Aerzten verordnet; selten werden sie als Officinalmittel aufbewahrt. Die Verfertigung der Mixturen ist einfach, es gilt von ihnen, was §. 390 über Lösungen angeführt wurde. Feste Substanzen werden in vorgeschriebenen schicklichen Vehikeln gelöst, die unlöslichen reibt man in Pulverform in einer Reibschale mit Flüssigkeit ab und mengt sie mit dem Ganzen.

Die Mixturen erhalten nach ihrer Form oder Menge und dem Zweck ihrer Anwendung eigene Namen:

*Tropfen (guttae)* heifsen sie, wenn sie nur in kleinen Mengen, tropfen- oder theelöffelweise genommen werden.

*Tränkchen (haustus)*, wenn eine ungefähr 2 — 6 Unzen betragende Mixtur auf einmal oder in wenigen Gaben in kurzer Zeit genommen wird.

*Lecksaft (linctus, ecclegma)* ist eine Mixtur von dicklicher Consistenz und angenehm süfsem Geschmack, welche gewöhnlich nur in kleinen Mengen verschrieben und in kleinen Portionen genommen wird.

*Julep (julapium)* ist gewöhnlich eine Zuckerlösung in einem wohlriechenden Wasser, den Syrupen analog, aber dünner.

*Pinselsaft (litus oris)* heifst eine dem linctus ähnliche Mixtur, welche aber nicht innerlich angewendet wird.

*Mund-* oder *Gurgelwasser (collutorium, gargarisma)* ist eine Mixtur, welche zum Gurgeln und Ausspülen des Mundes dient.

*Nasse Bähung (fomentatio, fotum)* ist eine Flüssigkeit, welche zu Ueberschlägen angewendet wird.

*Augenwasser (aqua ophthalmica, collyrium)*;

*Waschwasser* oder *Waschmittel (lotio, lotura)*:

*Einspritzung (injectio); Klystir (clysma, enema);* bezeichnen die Namen hinreichend.

§. 399. *Liquor (liquor),* mit diesem Namen bezeichnete man früher vielerlei tropfbare, besonders geistige und ätherische Flüssigkeiten, auch einige Salzlösungen, welche gewöhnlich wasserhell oder nur wenig gefärbt waren. Jetzt versteht man darunter meistens wässerige Salzlösungen und andere meistens farblose und wässerige Verbindungen. Es sind meistens Officinalmittel, ihre Bereitung wird im speciellen Theil abgehandelt.

§. 400. Die fetten Lösungen und harzigen Verbindungen mit Fetten oder unter sich sind theils flüssig, — Lösung des Kamphers in Oel, (*Kampheröl,*) — welche durch einfaches Zusammenreiben, zum Theil auch durch Erwärmen bereitet werden, theils mehr oder minder fest. — *Salben* und *Pflaster*. Diese gehören daher zum Theil oder ganz zu den Lösungen auf trocknem Wege.

Die *Salben* sind Verbindungen von fetten Oelen mit festeren Fetten, Wachs, Harz u. s. w., denen öfters feste Körper in Pulverform beigemengt werden, oder solche Verbindungen schmieriger Fette. — Sie haben eine weiche schmierige Beschaffenheit, ungefähr die Consistenz wie Schweinefett, und fühlen sich fettig an.

Man hat einfache *Fettsalben*, auch *Butter (butyra)* genannt, welche durch Erwärmen und Zusammenschmelzen verschiedener Fette erhalten werden Sie werden häufig mit harzwachsartigen grünen Pflanzentheilen durch Digeriren und Kochen gefärbt. — Die Wärme bei der Salbenbereitung darf die Kochhitze des Wassers nicht übersteigen.

*Wachssalben (cerata)* sind solche Salben, bei denen Wachs die Hauptbasis ausmacht. Sie werden auf gleiche Art durch gelindes Zusammenschmelzen bereitet. Mengt man die Wachssalben mit einem wohlriechenden Wasser und ätherischen Oelen genau, so heifsen sie *Pomade.*

Die *Harzsalben*, welche zum Theil künstliche Balsame (*balsama artificialia*) genannt wurden, (auch einige gemengte Fettsalben hiefsen Balsame) enthalten aufser Fett und Wachs noch Harze, welche durch Schmelzen mit jenen vereinigt sind.

Den *gemengten Salben* werden, nach dem Zusammenschmelzen der Fette, Wachs u. s. w. in einer steinernen Reibschale, irdenen Schüssel, Kessel u. s. w. mit einem hölzernen Pistill (*Agitakel*), noch Pulver beigemengt.

Bei Bereitung der Salben hat man darauf zu sehen, dafs alles gleichförmig gemischt und gemengt sey. Man mufs, wo es nöthig ist, wie bei den Harzen, die geschmolzenen Salben durch Koliren von den Unreinigkeiten befreien, das Reiben beim Mengen bis zum Erkalten fortsetzen; kommen flüchtige ätherische Theile hinzu, so werden diese nach dem Erkalten zugesetzt. An den Salben darf man keine ungleichen Theile, Klümpchen u. s. w. bemerken.

Die Pflaster unterscheiden sich von den Salben durch eine festere, härtere Consistenz, meist zähere und klebende Beschaffenheit. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger hart, werden durch Erwärmen in der Hand

weich und meistens klebend, ohne ganz flüssig zu werden, wie viele Salben.

Man hat *Wachspflaster*, welche auch zum Theil *cerata* genannt werden. Sie werden durch Zusammenschmelzen von Fett, Wachs und Harz erhalten, und entweder in Papierkapseln ausgegossen oder malaxirt, d. i. vor dem völligen Erkalten mit den genäfsten oder mit Oel bestrichenen Händen wohl durchgeknetet, und auf dem Pflasterbrett in Stangen ausgerollt.

Die *gemengten Pflaster* werden den gemengten Salben ähnlich bereitet: Fett, Wachs, Harz, oder auch Bleipflaster, Wachs, Harz, werden zusammengeschmolzen, was unrein ist, durch Hanf colirt, die Pulver noch warm unter fleifsigem Agitiren gleichförmig darunter gemengt, malaxirt und ausgerollt. Sie müssen die gehörige feste und zähe Consistenz haben und gleichförmig gemischt und gemengt seyn. — (Die Bereitung der Bleipflaster wird im 2ten Theil abgehandelt.)

§. 401. Die partielle Lösung (§. 389) bezweckt nicht allein Mischung, sondern jederzeit auch Scheidung. Wird bei der partiellen Lösung der feste Körper benutzt, die gelöste Flüssigkeit aber als unnütz weggeschüttet, so nennt man die Operation *Aussüfsen (edulcoratio)*, z. B. bei Niederschlägen; wird die Flüssigkeit benutzt, der feste Körper aber als unnütz weggeworfen, so heifst sie *Auslaugen (elixivatio)*, Auslaugen der Asche; oder wenn aus einem scheinbar homogenen Ganzen einzelne Theile durch Lösungsmittel gleichsam herausgezogen werden, *Ausziehung (extractio)*, welcher ausdruck desonders bei organischen Körpern angewendet wird. Nach der Art, wie die Ausziehung unternommen wird, erhält sie verschiedene Namen.

§. 402. *Einweichung (maceratio)* heifst die Ausziehung, wenn das Lösungsmittel eine Zeitlang *kalt* mit der auszuziehenden Substanz in Berührung gelassen wird. Die Produkte der Einrichtung sind der *kalte Aufgufs (infusum frigidum)*, welcher, nach dem Vehikel, *wässeriger*, *weiniger*, *geistiger*, *kalter* u. s. w. *Aufgufs* genannt wird. Einige *Schleime*, wie Quittenschleim, gehören auch hierher. (Man bereitet den Quittenschleim, indem die *ganzen* Quittenkerne mit Wasser macerirt werden, wendet man lauwarmes Wasser an, so bildet sich der Schleim schneller; auch läfst er sich schnell bereiten, indem die Kerne zerstofsen und mit Wasser nach und nach angerieben werden. 1 Theil Quittenkerne machen 60—80 Theile Wasser stark schleimig.)

§. 403. *Digestion (digestio)* heifst die Ausziehung, wenn sie bei gelinder Wärme, ungefähr bei 30° R. oder der Wärme des Blutes, veranstaltet wird. Die Produkte der Digestion nennt man *Tinkturen (tincturae)*, *Essenzen (essentiae)*, *Elixire (elixiria)*, *medicinische Weine (vina medicata)* und *medicinische Essige (aceta medicata)*.

Bei Bereitung der Tinkturen wird (nach der ältern Methode) die auszuziehende Substanz im verkleinerten Zustande mit der vorgeschriebenen Menge Lösungsmittel, gewöhnlich Weingeist oder Aether, selten Wasser, 24 bis 48 Stunden in verschlossenen Gefäfsen bei angegebener (bei Aether noch niedrigerer) Temperatur unter öftern Schütteln in Berührung gelassen, hierauf durchgeseihet, der Rückstand geprefst und alles Flüssige fil-

trirt. Man hat darauf zu sehen, dafs die Temperatur gleichförmig bleibt und nicht beträchtlich höher als die angegebene steigt; die Flaschen dürfen nicht vollkommen luftdicht verschlossen seyn. Man schliefst die Oeffnung gewöhnlich mit nasser Blase, in welche mit einer Stecknadel ein Loch gestofsen wird. — Zweckmäfsig bereitet man jetzo die meisten Tinkturen bei gewöhnlicher Temperatur mit der Realschen oder Romershauseuschen Presse; siehe S. 157.

Die Tinkturen müssen klar, nicht trübe, und nach der Menge und Beschaffenheit der ausgezogenen Substanz hinreichend gefärbt seyn, und den Geruch und Geschmack derselben in hohem Grade besitzen.

Man hat *einfache Tinkturen*, wo nur *eine* Substanz ausgezogen wird, und *zusammengesetzte Tinkturen*, wenn mehrere Substanzen mit einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel ausgezogen werden.

Ehedem machte man einen Unterschied zwischen *Tinktur* und *Essenz:* Tinktur nannte man helle, weniger gefärbte Flüssigkeiten der Art, Essenz dunkler gefärbte. Ebenso hatte man *Quintessenzen*, in welchen man alle wesentlichsten Theile der ausgezogenen Substanzen völlig rein von fremden Beimischungen enthalten glaubte. Alle diese Auszüge nennt man jetzt meistens Tinkturen. Mit dem Namen Essenzen bezeichnet man auch häufig die ätherischen Oele.

Das Verhältnifs des auszuziehenden Körpers zu dem Ausziehungsmittel wird in den Dispensatorien vorgeschrieben; gewöhnlich wird auf 1 Theil feste Substanz 5—6 Theile, oft auch weit mehr Flüssigkeit genommen.

*Elixire* sind Tinkturen von dunkler Farbe, welche fast undurchsichtig sind, zum Theil auch etwas trübe, von Extracten herrührend, welche in den Tinkturen gelöst sind. Ehedem war der Begriff Elixir mehr ausgedehnt.

Die *medicinischen Weine* unterscheiden sich von den Tinkturen nur durch das Lösungsmittel, welches hier Wein ist, (doch nennt man auch weinigte Auszüge Tinkturen, — tinct. Opii crocata).

Bei den *medicinischen Essigen* ist Essig das Anziehungsmittel. Ihre Bereitung ist ganz dieselbe, wie die der Tinkturen.

§. 404. Wird das Lösungsmittel kochend heifs auf den auszuziehenden Körper geschüttet, und damit bis zum Erkalten in Berührung gelassen, so ist dieses der *heifse Aufgufs (infusum calidum)*.

Der heifse Aufgufs wird bei leicht ausziehbaren Substanzen, — Kräutern, Blumen, — oder bei solchen angewendet, welche flüchtige ätherische Bestandtheile haben. Die verkleinerte Substanz wird in einer mit wohlschliefsendem Deckel versehenen Büchse, *Infundirbüchse* von Zinn, Porcellan oder Steinzeug, mit dem Ausziehungsmittel übergossen, verschlossen, und nach dem Erkalten, oder wie es sonst vorgeschrieben ist, durchgeseihet.

Man hat *weinigte, wässerige* u. s. w. Aufgüsse. Sie sind in der Regel Magistralmittel.

§. 405. Wenn die auszuziehende Substanz eine Zeit lang mit dem Ausziehungsmittel gekocht wird, so nennt man die Produkte *Abkochungen (decocta)*.

Man wendet sie bei organischen Körpern von fester faseriger Textur, — Wurzeln, Rinden, Hölzern, — an, die etwas schwierig von der Flüssigkeit durchdrungen, durch Kochen erweicht werden müssen, und deren wirksame Theile bei der Kochhitze des Wassers nicht flüchtig sind. Die Flüssigkeit bei den Abkochungen ist fast immer Wasser (auch Oel).

Die Decocte werden meistens in kupfernen oder messingenen, gewöhn-

lich verzinnten, oder zinnernen, silbernen Kesseln und Pfannen bereitet. Diese haben meistens eine halbkugelige Form, und sind zum Theil mit einem Aufgufs versehen. — Es können darin nur solche Substanzen gekocht werden, welche das Metall während dem Kochen nicht angreifen. Kommen Säuren oder Metallsalze zu den Decocten, so müssen sie in porcellanenen, steinzeugenen oder gläsernen Gefäfsen bereitet werden. Gewöhnlich werden die Decocte über freiem Kohlenfeuer in offenen Gefäfsen bereitet. (Bei der Wohlfeilheit des Weingeistes wendet man auch diesen jetzt als Brennmaterial zu Abkochungen an. — *Beindorf's* Kochapparat zur schnellen Bereitung der Aufgüsse und Abkochungen [besonders in der Nacht] siehe Magaz. für Pharm. Bd. 26. S. 61, und Fig. 13. der Kupfertafel.) Man läfst sie eine bestimmte Zeit, oder bis auf eine bestimmte Menge Flüssigkeit einkochen, seiht die Flüssigkeit durch ein Seihtuch, und prefst den Rückstand meistens mit den Händen möglichst scharf aus. [Zweckmäfsiger ist hiezu die Decoctenpresse S. 134.] Besser ist es, das Kochen nach der Zeit zu bestimmen, denn man kann schnell und langsam einkochen, wobei die Ausziehung sehr verschieden ausfällt. Das Wasser zur Anwendung der Extraction überhaupt und bei Bereitung der Decocte insbesondere mufs möglichst rein seyn, wo es also nöthig ist, vorher destillirt werden. Das Kochen mufs gleichförmig und mäfsig, nicht tumultuarisch, betrieben, das Ueberlaufen und Anbrennen verhütet werden. — Leicht ausziehbare Substanzen, z. B. Kräuter, Blumen, dürfen nicht so lange kochen als schwer ausziehbare, wie harte Rinden und Hölzer; wenn dergleichen Körper zusammen verschrieben werden, so mufs man erstere später zusetzen. Vollkommen lösliche Substanzen, wie Manna, Salze, werden erst nach dem Durchseihen der Decocte zugesetzt. Schwerlösliche mineralische Substanzen bindet man in Pulverform in Beutel von Leinwand (*Petia ligata, Nodulum*) und läfst sie mitkochen. Die wässerigen Decocte werden immer nach Magistralformeln frisch bereitet. Das Verhältnifs der festen Substanz zu der Flüssigkeit bei Aufgüssen und Abkochungen hängt von der Natur der ersten und dem Zweck des Arztes ab. Wird aber zu wenig Flüssigkeit verschrieben, so kann das Meiste eingesaugt werden, und die Extraction ist sehr unvollständig. Auf 1 Theil fester Substanz werden 6, 8 bis 12 Theile Flüssigkeit genommen. Die durchgeseihten Decocte läfst man in einer Mensur u. s. w. absetzen und giefst das Hellere langsam vom Bodensatz ab. Bei Chinadecocten mufs der sich zeigende Absatz bis auf die gröberen faserigen Theile mit abgegossen werden.) Auch einige Schleime, wie *mucilago Salep, muc. sem. Lini, rad. Althaeae* u. s. w., werden durch Kochen bereitet. Das Klarificiren der Decocte ist übertriebene Eleganz, häufig verlieren sie dabei an Wirksamkeit.

§. 406. Bereitet man aus einer Substanz erst einen heissen Aufgufs mit Wasser, Wein, oder Weingeist, und kocht den Rückstand, nachdem die Flüssigkeit abgegossen wurde, nochmals mit einer Portion Wasser, und vermischt beide Auszüge, so nennt man dieses einen *Aufgufs-Absud* (*infuso-decoctum*). Werden von verschiedenen Substanzen einzelne zuerst gekocht und mit der Abkochung zuletzt noch andere infundirt, so ist dieses ein *Absud-Aufgufs* (*decocto-infusum*).

§. 407. Die *infundirten* und *gekochten Oele* (*olea infusa et cocta*) werden auf ähnliche Art bereitet. Man übergiefst entweder trockene vegetabilische Theile mit fettem Oel und läfst sie eine Zeit lang digeriren, oder kocht frische Pflanzentheile mit Oel so lange, bis alle Feuchtigkeit verdampft ist, und prefst das Oel in der Presse aus. Man hat sich dabei sehr in Acht zu nehmen, den Zeitpunkt, wo die Pflanze keine wässerigen Theile mehr hat, nicht zu übersehen, weil das Oel wegen geringer

Wärme-Capacität (§. 293) sich leicht stärker erhitzt, wenn kein Wasser mehr vorhanden ist, und brenzlich wird. Zweckmäfsig wendet man darum das S. 147 erwähnte salzsaure Kalkbad dazu an, wo dieses nicht so leicht der Fall seyn wird.

Die Abkochung erfordert überhaupt viele Aufmerksamkeit, wenn wirksame und immer *gleiche* Decocte erhalten werden sollen. Sehr zu tadeln ist es daher, diese wichtige Operation angehenden Lehrlingen oder gar Stöfsern zu überlassen. Selbst der geübteste Arbeiter ist nicht immer im Stande, sie nach der angeführten Art von immer gleicher Beschaffenheit zu erhalten.

§. 308. In neuern Zeiten hat man durch zweckmäfsige Vorrichtungen das Ausziehen organischer Körper sehr verbessert. Zu heifsen Auszügen ist das S. 147 angeführte *Wasserbad* sehr zu empfehlen.

Man bringt das Wasser im Kessel zum Kochen, und schüttet die auszuziehende Substanz mit der Flüssigkeit in eine Büchse, die mit dem Dekkel verschlossen wird, bei öfterm Umrühren wird die Substanz bald ausgezogen seyn. Der Unterschied zwischen einem Aufgufs und Absud besteht bei dieser Vorrichtung nur *in der Zeit,* wie lange man die Substanzen ausziehen läfst. Zu Infusionen sind 5 — 10 Minuten hinreichend, zu Decocten bedarf man höchstens ½ Stunde. Man darf bei den Decocten nicht mehr Wasser zusetzen als die vorgeschriebene Menge Colatur beträgt, und wieviel von der Substanz eingezogen wird, denn das Verdampfen ist hier ganz unbekannt. Das Wasser im Kessel mufs aber beständig kochen, es ist jedoch nicht nothwendig, dafs er immer mit Wasser voll erhalten wird, denn die Dämpfe wirken eben so gut wie das kochende Wasser, doch hat man sehr darauf zu sehen, dafs er immer Wasser enthalte, sonst würde er durch das Feuer Noth leiden, und wenn in den zinnernen Büchsen zufällig kein Wasser enthalten wäre, würden diese schmelzen. Die Büchsen müssen aber nach jedesmaligem Gebrauch *sogleich* gereinigt, und mit Wasser gefüllt, wieder in den Kessel gesenkt werden. Die Vortheile dieser Einrichtung springen in die Augen: man kann mit *einem* Feuer, welches bei zweckmäfsiger Einrichtung des Ofens geringe ist, mehrere Decocte und Infusa zugleich bereiten. Die gleichförmige Temperatur des kochenden Wassers und der Dämpfe befördert sehr das Ausziehen. Man hat nicht nöthig, immer auf die Decocte Acht zu geben, sie können weder überlaufen, noch zu weit verdampfen oder gar anbrennen. Man erhält weit gleichförmigere und höchst wirksame Auszüge; mit *einer* Arbeit lassen sich die besten infuso-decocta bereiten. Auch die Bereitung der Syrupe und anderer Lösungen, Zusammenschmelzen von Fetten, Pflastern u. s. w., lassen sich mit Leichtigkeit und Bequemlichkeit in dieser Vorrichtung bewirken. Durch Verbindung des Ofens mit einer Dörre (s. die a. a. O. erwähnte Schrift) und Luftheizung vervielfältigen sich noch die ökonomischen Vortheile.

§. 409. Auch durch unmittelbares Zuleiten heifser Wasserdämpfe bereitet man in neuern Zeiten heifse Auszüge. Dieses ist die *Dampfkochung.* — Es werden nämlich die Wasserdämpfe aus einem verschlossenen Kessel mittelst Röhren in Gefäfse geleitet, worin die auszuziehende Substanz mit etwas Wasser sich befindet. Da die Dämpfe bei ihrem Uebergang in die tropfbarflüssige Form sehr viele Wärme entwickeln (S. 96), so wird die Flüssigkeit bald zum Siedepunkt erhitzt, und die Ausziehung erfolgt schnell und möglichst vollständig.

Eine zum pharmaceutischen Gebrauch sehr schöne Einrichtung der Art

hat *Dingler* beschrieben. Es ist ein Ofen, welcher einen kupfernen mit Wasser gefüllten Kessel enthält, der mit einem Deckel wohl verschlossen ist. Der Deckel hat eine Oeffnung, in welche eine Röhre befestigt wird, durch welche man mittelst Rohransätzen, die mit Hahnen versehen sind, die Dämpfe des kochenden Wassers in Gefäfse von Metall, Porcellan, Steinzeug oder Holz leitet, wo also ebenfalls in mehreren Gefäfsen zugleich ausgezogen werden kann. Da die sich verdichtenden Dämpfe die Flüssigkeit vermehren, so mufs weniger als die vorgeschriebene Menge Wasser genommen werden. Durch eine eigene Vorrichtung füllt sich der Kessel, wenn das Wasser bis auf einen gewissen Punkt verdampft ist, von selbst aus einem damit in Verbindung stehenden Reservoir. Auch ist er, wegen möglicher Gefahr, durch die eingeschlossenen Dämpfe beim Verstopfen der Oeffnungen zersprengt zu werden, mit einem Sicherheitsventil versehen. Diesen Apparat kann man auch beim Abdampfen und Destilliren anwenden. Man kann ihn im Winter zugleich zum Erwärmen als Ofen in der Apotheke benutzen, wo er, mit einiger Eleganz eingerichtet, noch als Zierde dient. Genau beschrieben und abgebildet ist ein solcher Ofen in *Dingler's* polytechnischem Journal Bd. V. S. 409, Repert. für die Pharm. Bd. III. S. 137, und *Buchner* a. a. O. S. 221. — Einen gröfsern Apparat der Art, welcher zugleich zum Erwärmen von Bädern u. s. w. dient, besitzt unter andern *Zeise* in Altona.

Auch *Romershausen* hat Apparate erdacht, mit welchen durch eingeschlossene Dämpfe die Extraction bewirkt wird. (S. *Schweigger's* Journal für Chemie Bd. XXXIV. S. 115.)

Dergleichen Apparate erfordern aber viele Aufmerksamkeit und Vorsicht, und möchten nur bei sehr frequenten Geschäften, so wie zur Extraction im Grofsen anwendbar seyn.

§. 410. Die Extraction bezweckt in der Regel eine Trennung wirksamer Theile von unwirksamen. Die ausgezogenen Theile sollen aber in derselben Qualität in dem Auszug enthalten seyn, wie sie in der Substanz vorhanden sind. Die Anwendung der Wärme bei der Extraction hat gröfstentheils nur eine vollständigere Erschöpfung der auszuziehenden Substanz durch Erweichung der Faser u. s. w. zum Zweck. Nicht selten werden aber durch die Hitze auch die ausziehbaren Bestandtheile selbst und somit ihre medicinische Wirkung verändert. Im möglichst unveränderten Zustande erhält man die Bestandtheile nur durch die *kalte* Extraction. Allein das Einweichen bewirkt nur eine sehr unvollständige Ausziehung, und bei der dazu nöthigen Menge Flüssigkeit und Zeit werden die wässerigen Auszüge auch leicht verändert. Durch Vorrichtungen, mittelst welchen die Substanzen in kurzer Zeit mit wenig Flüssigkeit möglichst vollständig kalt extrahirt werden können, wird man daher die besten Auszüge erhalten. — Solche Vorrichtungen sind die *Realsche* und die *Romershausensche Pressen.* In der ersten wirkt eine hohe Flüssigkeitssäule auf die feinzertheilte, in einem Behälter fest aufeinanderliegende, eingeschlossene Substanz drückend und sie langsam so durchdringend, dafs die mit extractiven Theilen beladene Flüssigkeit immer von neuer verdrängt und auf diese Art der auszuziehende Körper erschöpft wird. — In der zweiten ist die, einseitig auf die über der gepulverten Substanz stehende Extractionsflüssigkeit drückende, atmosphärische Luft das Mittel, welches auf ähnliche Art die Ausziehung bewirkt.

Die *Realsche Presse* besteht der Hauptsache nach aus einem hohlen Cylinder, in welchem die auszuziehende Substanz im gepulverten Zustande zwischen 3 siebförmig durchlöcherten Platten fest gepackt enthalten ist, so dafs sie nach keiner Seite hin weichen kann. Wenn der Cylinder an beiden Enden offen ist, so wird an einem Ende ein Deckel luftdicht aufgepafst, welcher in der Mitte ein Loch hat, worin eine hohe Röhre ebenfalls luftdicht gesteckt wird. Zwischen dem Deckel und der obern siebförmigen Platte mufs etwas Raum bleiben. Beim Extrahiren wird der Cylinder aufrecht gestellt, so dafs ein Gefäfs zum Aufsammeln der Flüssigkeit untergestellt werden kann. Man giefst durch die Röhre, welche nach Belieben enge seyn kann (nur kein Haarröhrchen), Flüssigkeit auf die Substanz, und hält die Röhre selbst beständig damit angefüllt. Das Lösungsmittel durchdringt die Substanz und kommt mit den ausziehbaren Theilen beladen unten hervor. Aus den S. 22 angeführten hydrostatischen Gesetzen erhellt, dafs jede Flüssigkeitssäule auf ihre Basis im Verhältnifs ihrer Höhe drücke, sie mag sich übrigens von ihrer Basis aus verengern oder erweitern.

Zum pharmaceutischen Gebrauch hat man mehrere Veränderungen mit der Realschen Presse vorgenommen, deren Beschreibung in pharmaceutischen und chemischen Journalen zerstreut liegt. Meine in dem S. 130 angeführten Werkchen bekanntgemachte Vereinfachung besteht im Wesentlichen darin, dafs anstatt eines an beiden Enden offenen Cylinders von reinem Zinn, welcher mit einem Deckel verschlossen wird, der Cylinder einen mit einem Loch in der Mitte versehenen Boden hat, welches einen 1 Zoll hohen hohlen Zapfen bildet. Auf den Boden werden entweder kleine Stückchen Holz gelegt, oder der Cylinder ist 1" über dem Boden mit 3—4 hervorspringenden Zapfen oder einem hervorstehenden Ring versehen, auf welchen die siebförmig durchlöcherte Platte gelegt wird, auf diese legt man einen Wollenlappen, und breitet die auszuziehende Substanz gleichförmig, indem man sie nach Verhältnifs fest eindrückt, darüber. Dann wird wieder ein Lappen und die zweite Platte aufgelegt. Zum Festhalten dieser dienen Strebehölzer von verschiedener Länge, welche entweder unter am Ende des Cylinders hervorspringende Zapfen, oder unter Querhölzer gesteckt werden, die durch Löcher gehen, welche an einer an dem untern Theil des Cylinders aufserhalb angebrachten Wulst befindlich sind. Oder man läfst sich einen zweiten an beiden Enden offenen Cylinder von Weifsblech verfertigen, welcher genau in den ersten pafst, aber leicht ein- und ausgeschoben werden kann. Dieser hat seiner ganzen Länge nach in Abständen von ungefähr ½" an 2 gegenüberstehenden Seiten immer genau horizontalstehende Einschnitte, welche zur bessern Dauerhaftigkeit des Cylinders abwechselnd an verschiedenen Seiten angebracht seyn können. Der äufsere Cylinder hat an seinem offenen Ende bewegliche Hacken. Man setzt also den innern, wenn der äufsere beschickt ist, auf die durchlöcherte Platte, und drückt die Hacken in die passenden Einschnitte, wodurch alles festgehalten wird (siehe Fig. 10. der Kupfertafel). Diese Vorrichtung ist besonders bei kleinern Maschinen sehr bequem und pafst auch für gröfsere. Sonst kann man sich für gröfsere auch einen eisernen Ring verfertigen lassen, welcher in den Cylinder pafst; in diesen Ring werden 2 bis 3 starke eiserne Stangen senkrecht in gleichen Abständen eingeschraubt: in einer Länge, die ungefähr ⅞ der Höhe des Cylinders beträgt, werden sie nach aufsen umgebogen, so dafs die zurücklaufenden äufsern Enden mit den innern genau parallel stehen, die äufseren Enden müssen wenigstens so lang als der Cylinder seyn. Sie gehen durch an der Wulst angebrachte Löcher. Ueber der Wulst befindet sich ein metallener Ring, welcher ebenfalls Löcher hat, durch welche die Stangen gehen; diese Löcher enthalten kleine Schrauben, welche zum Feststellen der Stange dienen. (Man kann zwar in der Wulst selbst diese Schrauben anbringen, dann darf diese aber nicht von Zinn, sondern sie mufs von Eisen oder Messing seyn. Sie müfste mit dem Cylinder fest verbunden werden, welches so nicht nöthig ist. Der Ring kann beweglich und leicht

gearbeitet seyn). Alle Theile dieser Vorrichtung (wenigstens die in den Cylinder gehenden) müssen *dick* mit Zinn belegt (*plattirt*) seyn. Die Anwendung ist sehr einfach: Man schiebt die Stangen durch die Löcher der Wulst und des äufsern Ringes, bis der innere Ring fest auf dem Durchschlag aufliegt, und schraubt sie fest. Eine sehr zweckmäfsige Abänderung der Realschen Presse hat *Beindorf* vorgenommen. Der Cylinder wird in einen Stahl gepafst, dessen Deckel beweglich ist, so dafs durch Umdrehen desselben die Presse gefüllt und mit dem Rohr verbunden werden kann. Der leere Raum des Cylinders wird mit Ringen von Zinn ausgefüllt und der Apparat mit dem Trichter geschlossen, der mit Hacken in eine vorspringende Wulst pafst. (S. Mag. f. d. Pharm. Bd. 9. S. 185, ferner Fig. 11. der Kupfertafel.)

Aehnliche Maschinen lassen sich von gutem Weifsblech, auch Steinzeug oder Holz verfertigen. Die Vorrichtungen zum Festhalten der ausziehbaren Substanz werden dann nach der Beschaffenheit des Cylinders modificirt.

Der gefüllte, mit dem Boden nach oben gerichtete Cylinder wird auf einen Stuhl gestellt, der in der Mitte ein Loch hat, in welches derselbe pafst und mit seiner Wulst aufliegt. Man setzt ein Gefäfs zum Auffangen unter. Der Cylinder mufs unten offen seyn; man kann zwar einen Trichter unterstellen, um das Spritzen und Verunreinigen des Auszugs zu verhindern, aber luftdicht darf die untere Oeffnung nicht geschlossen werden, sonst ist die Wirkung der Maschine gehemmt. (Die nähere Beschreibung der bequemeren Einrichtung mit dem Stuhl, der einen beweglichen Deckel enthält, in welchem der Cylinder steckt, siehe am Ende bei der Erläuterung der Kupfer). — Den obern leeren Raum füllt man mit der auszuziehenden Flüssigkeit an, und pafst in die Oeffnung des Bodens eine Röhre; sie kann von Weifsblech, Glas, Holz, oder ein lederner Schlauch u. s. w. seyn. Am passendsten zum pharmaceutischen Gebrauch ist eine Röhre von Weifsblech; sie braucht nur die Dicke eines kleinen Fingers zu haben; ihre Höhe beträgt 8 bis 12 Fufs; am obern Ende erweitert sie sich ungefähr 1' hoch, trichterförmig so, dafs das obere Ende 1½" im Lichten hat. — Gewöhnlich glaubt man, die Säule müsse weit höher, 30—60 Fufs hoch seyn, welche Höhe aber ihre Anwendung sehr beschränkt. — Nach meiner Erfahrung ist die angeführte Höhe von 8—12' zum pharmaceutischen Gebrauch hinreichend. Man kann damit schnell bis 20 ℔ Pflanzentheile vollständig extrahiren. Die Flüssigkeitssäule soll nur so stark drükken, dafs sie die auszuziehende Substanz, welche nach ihrer Natur mehr oder weniger fest eingedrückt ist, langsam durchdringt, um mit allen löslichen Theilen derselben in Berührung zu kommen, und so, indem immer neue Flüssigkeit nachdringt, die erstere nach unten forttreibend, die Faser nach und nach *vollkommen ausgewaschen* wird. Es wirkt auf diese Art eine 8' hohe Säule eben so gut, als eine 60' hohe, nur dafs letztere die Substanz schneller durchdringt. Bei allzuheftigem Druck einer so hohen Flüssigkeitssäule können auch selbst starke Maschinen mit Gefahr für den Arbeiter zersprengt werden. — Man durchbohrt einen in die Oeffnung des Bodens passenden Korkstöpsel und steckt das untere Ende der Röhre durch. Der Stöpsel wird in heifsem Wasser erweicht, und dann fest in die Oeffnung des Bodens gedrückt. Ohne weitere Verbindung wird ein guter Stöpsel vollkommen luftdicht schliefsen, und keine Flüssigkeit durchlassen. Neben das obere Ende der Röhre stellt man ein Gefäfs mit der Ausziehungsflüssigkeit, so dafs der Spiegel der Flüssigkeit etwas niederer als das Ende der Röhre steht. Man senke jetzt einen Heber in die Flüssigkeit und in die Röhre, ziehe durch die Röhre mit dem Munde etwas Luft an, indem man mit den Lippen, dem Daumen und Zeigefinger das Eindringen derselben von aufsen zu hindern strebt; die Flüssigkeit wird sich heben und durch den Heber in die Röhre auslaufen, diese wird selbst damit angefüllt, und so wirkt die Flüssigkeit drückend und lösend auf die Substanz. Sie durchdringt sie und kommt, mit extractiven Theilen beladen, anfangs oft von Syrupsdicke vollkommen klar hervor. Man läfst so lange

Flüssigkeit durchdringen, bis die vorgeschriebene Menge durch ist, oder bis man durch den Geschmack, Geruch und Farbe der durchlaufenden Flüssigkeit erkennt, dafs alles ausgezogen ist. Man hat hier nur darauf zu sehen, dafs der Heber immer unter Flüssigkeit getaucht ist und also von Zeit zu Zeit in das Gefäfs nachzufüllen, jedoch so, dafs der Spiegel immer etwas *unter* dem Niveau von dem Ende der Röhre ist, weil sonst die Röhre überlaufen würde. Um die Wirkung nach Belieben aufhören zu machen, bringt man einen Hahn an die Röhre, den man schliefst, oder man verschliefst nach weggenommenem Heber das obere Ende der Röhre. Zum Ablassen der Flüssigkeit habe ich an dem Cylinder zur Seite oben, wo der erste Durchschlag liegt, einen kleinen schief abwärts geneigten hohlen Zapfen anbringen lassen, welcher mit einem Hahn versehen ist, oder mit einem Stöpsel verschlossen wird (siehe die Abbildungen). Man kann so alle Flüssigkeit aus der Röhre und dem Cylinder nach Belieben ablassen, und die Substanz kann mit verschiedenen Flüssigkeiten leicht ausgezogen werden, ohne den Apparat auseinander zu nehmen.

Biegt man den untern Theil der Röhre um, oder bringt man ein gekrümmtes Stück Röhre in den Cylinder in luftdichte Verbindung, pafst dieses an die Röhre und stellt ihn umgekehrt, mit dem offenen Ende aufwärts gerichtet, und verfährt übrigens wie eben angezeigt wurde, so hat man dieselbe Wirkung. Die Festhaltung des zweiten Durchschlags kann dann noch leichter bewirkt werden, und mittelst Schrauben u. s. w. könnte man die Substanz während dem Extrahiren, wenn es nöthig seyn sollte, stärker pressen. Der Auszug könnte durch an dem Cylinder angebrachte verschliefsbare Oeffnungen oder mittelst eines Hebers abgelassen werden. — Die S. 133 angeführten Filtrirmaschinen von *Wurzer* und *Romershausen* sind Anwendungen solcher Einrichtungen zum Filtriren. (Die erhöhete Flüssigkeitssäule ist zur Extraction nicht einmal immer nöthig. So extrahirt *Hänle* mit einer Maschine, aus 2 ineinandergehenden Cylindern bestehend, deren innere Einrichtung der S. 157 beschriebenen Realschen Presse gleich ist, der innere Cylinder ist nach oben gerichtet und befestigt; man giefst die Flüssigkeit unmittelbar in diesen, sie durchdringt die befeuchtete zwischen beiden Cylindern festgepackte Substanz und kommt unten mit extractiven Theilen beladen zum Vorschein. [S. Mag. für Pharm. Bd. 11. S. 57.] Unsere Kaffeefiltrirmaschinen sind ähnliche Apparate. Doch geht hier die Extraction im Verhältnifs zur Menge der Substanz nur langsam von Statten, und nur im Kleinen lassen sie sich anwenden.)

Diese Einrichtung macht die Anwendung der Wärme bei der Extraction fester organischer Theile meistens entbehrlich. Die Auszüge sind unverändert, enthalten folglich die kräftigen Theile der Pflanzen im reinsten Zustande, und da hiebei oft eine sehr geringe Menge Lösungsmittel erforderlich ist, so erhält man die concentrirtesten Auszüge in der möglichst kürzesten Zeit. Bedeutende Mengen der kräftigsten Tinkturen lassen sich mit der Realschen Presse oft in weniger als einer Stunde bereiten u. s. w — Auch *heifs* läfst sich mit dieser Vorrichtung extrahiren, wenn man das Lösungsmittel erhitzt auf die Substanz einwirken läfst, welche in weit kürzerer Zeit, als beim gewöhnlichen Kochen, erschöpft wird. Die Auszüge sind weit reiner (man hat kein Durchseihen nöthig) und enthalten auch die flüchtigen Theile. — Damit die Flüssigkeit nicht zu schnell erkalte, kann die Röhre von Holz, und der Cylinder mit einer hölzernen mit heifsem Wasser gefüllten Hülle umgeben seyn.

Nachdem die Substanz mehr oder minder leicht ausziehbar ist, mufs sie mehr oder minder fein gepulvert werden. — *Wesentlich zum guten Gelingen der Arbeit ist das gleichförmige Verbreiten des Pulvers in den Cylinder und das nach der Natur der Substanz erforderliche verschieden feste Eindrücken derselben.* — Man befeuchtet in der Regel das auszuziehende Pulver mit etwas von der Flüssigkeit zu einem ziemlich feuchten Pulver möglichst gleichförmig, schlägt es zu dem Ende durch ein Sieb, läfst dieses mehrere Stunden anziehen, und füllt es dann in den Cylinder,

indem man es in kleinen Portionen einträgt, und jederzeit mit den Händen möglichst gleichförmig verbreitet.

Eine vollkommene Ausziehung, obwohl in längerer Zeit, erlangt man auch durch die sogenannte Deplacirungsmethode. *Boullay* (Ann. d. Pharm. XI. p. 72). Die auszuziehende Substanz wird fest in einen Trichter, dessen enge Oeffnung verschlossen ist, eingedrückt, mit Wasser oder Weingeist übergossen, so dafs sie kaum davon bedeckt ist. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit den auflöslichen Theilen gesättigt, man öffnet die Spitze des Trichters und giefst auf den obern Theil frisches Wasser (Weingeist); es ist klar, dafs die gesättigte Flüssigkeit von der neu aufgegossenen verdrängt (deplacirt) wird, und dafs die nachgegossene alle auflöslichen Stoffe nach dem zweiten und dritten Aufgiefsen hinwegnimmt. Die Pulver, die zurückbleiben, sind ganz geschmacklos, und mit sehr wenig Flüssigkeit erreicht man seinen Zweck. Passende Gefäfse von Zinn und Weifsblech lassen sich leicht dazu construiren, länglich cylindrische, nach unten zu konische mit Deckel eignen sich sehr gut sowohl zu wässerigen als geistigen Auszügen. Für ätherische Auszüge kann man sehr gut das Fig. 10 *a* abgebildete Gefäfs benutzen.

Substanzen, die stark aufquellen, dürfen nur gröblich gepulvert und ganz leicht mit der Hand eingedrückt, ebenso mufs der zweite Durchschlag ohne allen Druck aufgelegt und befestigt werden. Dahin gehören:

*Cort. Aurantiorum*,
*Rad. Calami*,
— *Gentianae rubrae*,
— *Taraxaci*.

(*Flor. Chamomillae* lassen sich besser ausziehen, wenn sie nur etwas zerschnitten sind. Man kann sie auch als Pulver, mit ausgekochten Sägespänen vermengt, in die Presse bringen.)

Die meisten übrigen Wurzeln, Kräuter und Blumen, welche zu Extracten verwendet werden, und leicht auszuziehen sind, werden gröblich gepulvert, befeuchtet und *mäfsig* stark mit den Händen eingedrückt.

Z. B. *Cort. Cascarillae*,
*Rad. Arnicae*,
*Enulae*,
*Hellebori*,
*Pimpinellae*,
*Polygalae amarae c. Hb.*,
*Ratanhiae* (wird am besten mit bis auf 30° erwärmtem Wasser ausgezogen),
*Rubiae tinctorum*,
*Saponariae*,
*Tormentillae*,
*Valerianae*,
*Hb. Absinthii*,
*Cardui benedicti*,
*Centaurii minoris*,
*Gratiolae*,
*Marrubii*,
*Millefolii*,
*Salviae*,
*Trifol. fibrin.*,
*Stipites Dulcamarae*.

Schwer ausziehbare Substanzen müssen fein gepulvert und ziemlich fest in den Cylinder eingedrückt werden, wie:

*Cortex Chinae* (kann nur *heifs* vollständig ausgezogen werden),
*Lign. Guajaci*,
*Quassiae*.

Ebenso müssen leicht ausziehbare Substanzen, welche nicht bedeutend aufschwellen, aber viele extractive Theile enthalten, zwar nur gröblich gepulvert, aber fest in den Cylinder gepackt werden, als:

*Rad. Graminis* (läfst sich, wenn sie in einer Dörre getrocknet und *unverweilt* gestofsen wird, ohne dafs man sie vorher zerschneidet, sehr leicht pulvern),
*Rad. Liquiritiae.*

Es finden indessen hier wieder Abstufungen Statt, die schwer zu beschreiben sind, und nur durch Uebung erlernt werden können. Auch ist hiebei die Höhe der Flüssigkeitssäule und die Höhe in Anschlag zu bringen, welche das Pulver in dem Cylinder einnimmt. Man darf sich nur durch einen mifslungenen Versuch nicht sogleich abschrecken lassen, denn die durch Uebung zu erlangenden Vortheile belohnen die Mühe überflüssig.

Selbst solche Substanzen, die für sich allein nicht in der Realschen Presse ausgezogen werden können, lassen sich leicht extrahiren, wenn sie mit einem ausfüllenden festen und elastischen Mittel vermengt werden. So läfst sich *Myrrhe*, welche mit 2 Theilen ausgezogenem *Quassien-Pulver* gemengt und befeuchtet ist, schnell und vollständig extrahiren. Desgleichen *Rad. Rhei*, die zerschnitten in erbsengrofse bis pfefferkorngrofse Stückchen gebracht, von dem Staubigen befreit, mit dem doppelten Volumen gehackten und ausgekochten Stroh gemengt, *ganz leicht* in die Presse gepackt wird. Man zieht sie mit bis auf 60° R. erwärtem Wasser aus.

Werden Substanzen durch Weingeist ausgezogen, z. B. zur Bereitung der Tinkturen, so müssen sie im Verhältnifs fester eingedrückt werden, weil sie mit Weingeist nicht so anquellen. Der letzte Antheil Weingeist, welcher noch in dem Pulver enthalten ist, wird erhalten, wenn man, nach dem Ablassen desselben aus der Röhre und dem obern Raum des Cylinders, Wasser durch die Röhre wirken läfst, welches ihn nach unten treibt. Es erscheint nicht eher Wasser, als bis aller Weingeist heraus ist. Man hat also bei Bereitung der Tinkturen keinen Verlust.

Anstatt Wasser hat man auch Quecksilber als drückende Flüssigkeit vorgeschlagen. (Siehe *Döbereiner's* Vorschlag in *Trommsdorff's* neuem Journal der Pharmacie Bd. I. St. 2. S. 458.) Doch ist dieses zum pharmaceutischen Gebrauch überflüssig.

*Döbereiner* und *Schrader* schlugen vor, die *comprimirte* Luft als drückende Flüssigkeit anzuwenden. Sie verbanden nämlich mit dem Cylinder, anstatt einer hohen Röhre, eine Compressionspumpe. Der Cylinder wird, wie beschrieben wurde, gefüllt, Flüssigkeit in den obern Raum gegossen, die Pumpe aufgeschraubt (oder sie ist schon vorher angelöthet, und man füllt durch ein zur Seite angebrachtes Röhrchen Flüssigkeit in den Cylinder) und durch Comprimiren der Luft das Lösungsmittel durch die Substanz getrieben.

*Embke's* Vorrichtung (*Schweigger's* Journal für Chemie n. R. Bd. I. S. 90) ist zugleich zweckmäfsig als Filtrirmaschine eingerichtet.

*Schubarth* hat einen Apparat ausgeführt, welcher die Luft so stark comprimirt, dafs ein Druck von 61 Atmosphären auf die zu extrahirende Substanz wirkt (*Trommsdorff's* neues Journal d. Pharmacie Bd. III. St. 1. S. 1 ff.), dennoch befriedigten mich damit angestellte Versuche gar nicht. Der Fehler der Maschine liegt darin, dafs beim Comprimiren das die Substanz enthaltende Gefäfs auch *unten* geschlossen ist, wodurch der Druck der Luft innerhalb des Gefäfses immer bald nach allen Seiten gleich ist. Oeffnet man jetzt den Hahn unten, so strömt die Flüssigkeit mit gröfster Gewalt durch die nicht fest gepackte gepulverte Substanz, und die Ausziehung ist sehr unvollkommen.

Die *Romershausensche Luftpresse* unterscheidet sich von der *Realschen* Presse, dafs, anstatt einer tropfbaren Flüssigkeitssäule, der einseitige Druck der Atmosphäre angewendet wird, um die Substanz mit der anzuwendenden Flüssigkeit zu extrahiren. *Romershausen* läfst den Cy-

linder oben offen, schliefst ihn unten, und bringt den untern Raum mit einer Evacuationspumpe (oder Saugpumpe) in Verbindung.

Die einfachsten Maschinen der Art bestehen aus 2 Cylindern von Zinn oder Weifsblech, welche neben einander auf einem starken Brett aufrecht stehen. Der eine Cylinder dient zum Beschicken und Aufsammeln des Extracts. Die *obere* Hälfte wird auf ähnliche Art wie bei der Realschen Presse mit der auszuziehenden Substanz zwischen 2 festgestellte Durchschläge gefüllt, und die Ausziehungsflüssigkeit darauf gegossen. Der zweite Cylinder enthält die Pumpe in einem oben verschlossenen Raume, welcher durch eine an der Seite befindliche mit einem Hahn versehene Röhre mit dem ebenfalls verschlossenen untern Raum des ersten Cylinders in Verbindung steht. Man verdünnt die Luft im zweiten Cylinder, die Flüssigkeit wird, wenn die Communication durch den Hahn hergestellt ist, mit Gewalt durch die Substanz dringen, sie extrahiren, und sich in dem untern Raum des ersten Cylinders sammeln, wo sie, nachdem die Communication mit der äufsern Luft wieder hergestellt ist, durch eine unten angebrachte, mit einem Hahn versehene Abzugsröhre abgelassen wird. — Anstatt den ersten Cylinder mit der auszuziehenden Substanz und dem Lösungsmittel zu beschicken, versieht auch *R.* diesen Cylinder mit einem Deckel, welcher eine Oeffnung hat, worin das Gefäfs, welches das Pulver u. s. w. enthält, mittelst einer hohlen Schraube fest aufgeschraubt wird. — Auch läfst derselbe die Pumpe aufserhalb der Cylinder zwischen beiden anbringen. Beim Evacuiren wird anfangs die Luft unter dem Beschickungs-Cylinder verdünnt, später wird die Flüssigkeit selbst aufgesaugt und entweder durch ein beim Niederdrücken sich öffnendes Ventil des zweiten Cylinders in denselben getrieben, oder durch das Kolbenventil beim Aufziehen gehoben und in den zweiten Cylinder durch eine am obern Theil der Pumpe angebrachte in denselben sich öffnende Röhre abgelassen. (Die zweckmäfsigen Abänderungen und Vervollkommnungen, welche *Beindorf* mit der Romershausenschen Presse vornahm, siehe auf der Kupfertafel Fig. 14.) — Die Wirkung dieser Maschine erklären die §. 107—111 erörterten Gesetze des Luftdrucks. Sie können auch als Filtrirmaschinen dienen. (Andere zum Theil complicirtere Apparate, welche auf gleichen Principien beruhen, so wie Extractionspressen mittelst Compressionspumpen, und solche, wo erhitzte Luft und Dämpfe die Ausziehung bewirken, hat *Romershausen* unter andern in *Schweigger's* Journal für Chemie, neue Reihe 1822, Bd. IV. S. 106 ff. beschrieben.) — Anstatt die Luft durch Auspumpen zu verdünnen, kann man auch den untern Raum der Maschine mit Dämpfen erfüllen, welche man erzeugt, indem z. B. etwas Weingeist oder Wasser hineingebracht und dieses mittelst einer Weingeistflamme erhitzt wird; die Dämpfe treiben durch eine angebrachte Seitenöffnung oder nach oben die Luft aus, und wenn jetzt in den damit verbundenen und beschickten obern Cylinder die Extractionsflüssigkeit kommt, so dringt diese beim Abkühlen des untern Gefäfses, wodurch Verdichtung der Dämpfe und ein luftleerer Raum entsteht, durch die Substanz und extrahirt sie. — Vorrichtungen der Art haben *Döbereiner, Martenstein, Scheefer* und *Beindorf* erdacht. (S. Mag. f. Pharm. Bd. 23. S. 29 ff.)

Diese zum Theil sehr sinnreichen Vorrichtungen möchten aber die *Realsche* Presse schwerlich verdrängen, da ihre Anwendung nach der beschriebenen Einrichtung äufserst einfach ist. Jedes Laboratorium wird doch eine Höhe von 12' haben, um die Extractionsflüssigkeit so hoch stellen zu können! auch macht es wenig Umstände, um an einem passenden Ort ein kleines Loch durch die Decke zu bohren, wodurch die Röhre gesteckt wird, neben welche man das Gefäfs mit der Ausziehungsflüssigkeit, z. B. einen Kübel mit Wasser, stellt. Ist alles vorgerichtet und die Flüssigkeit läuft, so hat man blos zuweilen nachzufüllen, damit der Heber immer untergetaucht ist, bis alles gehörig ausgezogen ist. Der gleichförmige Druck der immer gleichhohen Flüssigkeitssäule befördert bei der *gleichförmig* verbreiteten und eingedrückten Substanz, welche so ihren Ort nicht verändern kann, die Extraction vorzüglich. Die Auszüge sind möglichst

rein. — Bei der *Romershausenschen* Luftpresse mufs während der ganzen Dauer der Extraction gepumpt werden. Bei kleinen Mengen ist diese Zeit allerdings kurz und zur Bereitung von Tinkturen u. s. w. wird sie auch wegen ihrer compendiösen Beschaffenheit leicht anzuwenden seyn. Bei gröfsern Mengen ist aber die Dauer der Extraction beträchtlicher, und das Pumpen erfordert bedeutende mechanische Kraft. Die aufeinanderfolgenden Züge bewirken einen ungleichen Druck der Flüssigkeit auf die auszuziehende Masse, und bei übereilter Arbeit werden trübe Produkte erhalten. Auch bei Anwendung erhitzter Dämpfe ist der Druck meistens ungleich, anfangs am stärksten, dann immer schwächer werdend.

Auch die gewöhnliche Schraubenpresse kann auf ähnliche Art zum Extrahiren angewendet werden. Die etwas stark befeuchteten Pulver werden einige Stunden anziehen gelassen, hierauf in einem Beutel u. s. w. vorsichtig geprefst. Es ist aber ein wiederholtes Pressen nothwendig zur *vollständigen* Extraction und die Auszüge fallen leicht trübe aus, daher die angeführten Vorrichtungen vorzuziehen sind.

§. 411. Die durch Lösung verbundenen Körper werden häufig getrennt durch *Abkühlung* oder *Verflüchtigung.* Werden beim Verflüchtigen die flüchtigen Theile in die Luft zerstreut, und die zurückbleibenden feuerbeständigeren sind die nutzbaren Theile, so heifst diese Operation *Abdampfung (evaporatio).* Oft mufs Abdampfung und Abkühlung zur Scheidung angewendet werden.

§. 412. Nehmen die sich aus einer Flüssigkeit fest ausscheidenden Körper hiebei eine regelmäfsige geometrische Gestalt an, so nennt man die Operation *Krystallisation (crystallisatio* — §. 135). Die Krystallisation wird angewendet, um feste Körper, meistens Salze, von ihrem flüssigen Lösungsmittel zu trennen. Man bezweckt dabei entweder blos eine Ausscheidung der festen Körper in regelmäfsiger Gestalt, oder zugleich eine Reinigung der Krystalle von fremden Beimischungen, und, wenn mehrere Salze in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel vereinigt sind, eine Trennung derselben. Sie scheiden sich nämlich nach ihrer Löslichkeit in verschiedenen Zeiten aus, und die Krystalle können auch zum Theil mechanisch getrennt werden.

Um die Krystallisation einzuleiten, werden die zu krystallisirenden Körper in dem Lösungsmittel gelöst, oder durch anderweitige chemische Kräfte eine krystallisirbare Lösung gebildet, und zum Krystallisationspunkt verdampft. Die Lösung wird entweder in die Kälte gestellt, oder, wenn das Salz in der Wärme und Kälte beinahe gleichlöslich ist, die Flüssigkeit durch langsam fortgesetztes Verdampfen entfernt.

Die Gefäfse, deren man sich beim Lösen und Verdunsten der Flüssigkeit bedient, dürfen ihr keine fremde Beimischungen mittheilen. Bei Salzen werden im Grofsen zinnerne, kupferne oder verzinnte Kessel und Pfannen, im Kleinen Abrauchschalen von Glas, Porcellan oder Steingut genommen *). Säuren dürfen in der Regel nicht in Metall behandelt wer-

*) Keine Art von Porcellangefäfsen läfst sich an Güte und Dauerhaftigkeit mit den vergleichen, welche in der Königl. Porcellanmanufactur in Berlin geliefert werden.

den. Für Alkalien sind eiserne Geschirre die zweckmäfsigsten. Ist die Salzlösung (Lauge) nicht klar, so mufs sie vor dem Krystallisiren filtrirt werden. Wenn farblose Krystalle erhalten werden sollen, und die Lauge erscheint von organischen Theilen stark gefärbt, so wird sie mit frischgeglühter thierischer oder Pflanzenkohle einige Zeit erhitzt und dann filtrirt. — Den Krystallisationspunkt erkennt man entweder an einem beim Abdampfen auf der Oberfläche der heifsen Flüssigkeit sich bildenden, aus zarten Krystallen bestehenden Häutchen — Salzhäutchen — oder daran, dafs, wenn man einen Tropfen der Lösung auf kaltes Metall bringt, beim Erkalten Krystalle entstehen. Nur bei etwas schwerlöslichen Salzen darf das Abdampfen bis zum Salzhäutchen fortgesetzt werden. Bei leichtlöslichen, besonders bei solchen, die in der Hitze viel leichter als in der Kälte löslich sind, darf dieses nicht abgewartet, sondern es mufs die zweite Probe angewendet werden. Selbst die Entstehung der Krystalle auf einem kalten Blech erfolgt zuweilen bei sehr leicht löslichen Salzen nicht leicht; besonders wenn die Temperatur des Metalls selbst nicht niedrig genug ist, z. B. im Sommer, wo öfter die Consistenz (das specifische Gewicht) der Salzlösung besser entscheidet. Die Krystallisation erfolgt darum bei solchen Salzen im Winter weit leichter als im Sommer. Das Abkühlen der Salzlösungen geschieht in Gefäfsen von Holz, Steinzeug, Porcellan oder Glas. Je langsamer das Abkühlen geschieht, um so regelmäfsiger gestalten sich die Krystalle; die Lauge darf hiebei durchaus nicht erschüttert oder durch Umrühren bewegt werden. Die Krystalle bilden sich beim Erkalten der Flüssigkeit an der Oberfläche, an den Wandungen der Gefäfse, überhaupt setzen sie sich gerne an festen Körpern an. — Hängt man Fäden, Stäbe u. s. w. in die Salzlösung, so bilden sich an diesen vorzüglich schöne Krystalle. — Salze, welche in der Wärme und Kälte fast gleichlöslich sind, werden durch langsames Verdampfen krystallirt; je langsamer dieses geschieht, um so regelmäfsiger fallen die Krystalle aus. Die schönsten Krystalle bilden sich beim langsamen freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit an der Luft. — Wachsen der Krystalle; — Wirkungskreis derselben, *Wackernagel* in *Kastner's* Archiv für die gesammten Naturwissenschaften Bd. 5. S. 293.

Die erhaltenen Krystalle werden, wenn es nöthig ist, nochmals mit Wasser abgespült und nach der Natur derselben, entweder in gelinder Wärme, oder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet. Leichtlösliche Salze reinigt man auch, nach *Robinet*, indem man sie auf Baumwolle in einen Trichter verbreitet, diesen luftdicht in eine 2halsige Flasche befestigt, die an der zweiten Oeffnung mit einer Röhre versehen ist. Man saugt die Luft durch die Röhre aus, welche von aufsen wieder durch die Krystalle zudringt und diese bald von der Flüssigkeit befreit. Nöthigenfalls besprengt man die Krystalle noch mit Wasser und saugt die Luft aus. Im Grofsen kann man die Flasche mit dem Rohr eines Dampfkessels in Verbindung bringen, und durch abwechselndes Füllen mit Dämpfen, Verschliefsen und Abkühlen einen Luftstrom bewirken; oder, nach *Schweinsberg*, Dämpfe in der Flasche selbst durch Erhitzen erzeugen und den Trichter fest aufpassen; nur mufs das Salz dann hinreichend entfernt von der Flasche seyn, dafs es sich nicht erwärmt. (S. auch Mag. für Pharm. Bd. 31. S. 264.) Sehr schnell trocknet man auch Salze, wenn mittelst eines Blasebalgs beständig trockne Luft durch ihre Masse getrieben wird. — *Zerfallbare* Salze dürfen nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden; — *zerfliefsliche* werden am besten durch Einschlagen in vielfach-gelegtes Löschpapier von dem gröfsten Theil ihrer Feuchtigkeit befreit, und so schnell als möglich in trockner gelind erwärmter Luft ausgetrocknet. *Von Bonsdorff* krystallisirt und trocknet Salze in Schälchen u. s. w., welche in ein flaches Gefäfs, das zum Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, auf Glasträger (Weingläser u. s. w.) gestellt werden. Man verschliefst den Apparat luftdicht mit einer Glasglocke. Das Verdampfen und Austrocknen geht so sehr schnell. (*Poggendorff's* Annalen Bd. XV. S. 604. u. Mag. f. Pharm. Bd. 28. S. 256.)

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit enthält noch feste krystallisirbare Theile (Salze) gelöst. Man behandelt sie so lange, wie angeführt, als sie Krystalle liefern. Sind die erhaltenen Krystalle nicht rein, so werden sie durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren (oder nach *Robinet*) gereinigt. Zuletzt bleibt öfters eine Flüssigkeit, welche keine Krystalle mehr liefert, die *Mutterlauge* genannt wird; (oft wird auch die noch krystallisirbare Salze enthaltende Flüssigkeit so genannt).

Mann kann auch die Krystallisation bewirken, wenn zu der Lösung eine Flüssigkeit gesetzt wird, welche zu dem Menstruum Affinität hat, zu den Salzen aber nicht (z. B. Weingeist wird zu einer wässerigen Salzlösung gesetzt). Beide Flüssigkeiten verbinden sich in diesem Falle und die Krystalle scheiden sich fest aus. Auch hier erhält man die Krystalle um so regelmäfsiger, je langsamer die Scheidung bewirkt wird. Man schichtet daher den Weingeist behutsam über die Salzlösung, dafs die Vereinigung des Wassers und Weingeistes nur langsam erfolgt.

Das *Gefrieren* ist ebenfalls nichts anders als Krystallisation. Man hat es ehedem in der Pharmacie angewendet, um Wasser von Säuren (Essigsäure u. s. w.) zu trennen; hier ist der flüssigbleibende Theil der nutzbare.

Auch durch Schmelzen und langsames Abkühlen (auf trocknem Wege) bewirkt man Krystallisation. Diese Art wird aber in der Pharmacie selten angewendet — Bereitung von Cyankalium.

Bei der Krystallisation bemerkt man zuweilen merkwürdige Anomalien. Die Krystalle legen sich an glatten Wänden von Glas, desgleichen an Wänden, welche mit Fett überzogen sind, ungern an. In Gefäfsen von Holz oder Steinzeug krystallisiren die Salze viel leichter. Manche leichtlösliche Salze krystallisiren daher schwierig in Gläsern; z. B. eine gesättigte heifse Lösung von essigsaurem Natron krystallisirt häufig nicht, wenn sie in einem hohen Cylinderglas erkaltet. Selbst Bewegung der Lösung bewirkt keine Krystallisation, und wenn sie so concentrirt ist, dafs sie schon in der Wärme feste Rinden von wasserleerem (?) Salz absetzt. Die Krystallisation wird eingeleitet durch feste spitze oder eckige Körper, — einen Metalldraht, Messerspitze — durch einen Salzkrystall, welcher in die Flüssigkeit gebracht wird. Sie erfolgt dann rasch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, welche oftmals hinreicht, einen Theil des eben ausgeschiedenen festen Salzes wieder anfangs zu lösen. — Eine bei 35° gesättigte Lösung von Glaubersalz krystallirt nicht beim Erkalten in einer damit angefüllten und verschlossenen Glasröhre. Eine Luftblase kann die Krystallisation einleiten. Sie krystallisirt nicht in einem offenen Gefäfs mit einer Lage Terpentinöl bedeckt; auch ohne diese Decke erfolgt sie nicht in einem offenen leicht mit Papier bedeckten ruhigstehenden Gefäfs; Bewegung, vorzüglich Berührung mit festen Körpern, Krystallen, leiten auch hier die Krystallisation ein. — Essigsäure kann in einem verschlossenen Gefäfse bis auf — 10° R. erkältet werden, ohne zu krystallisiren, selbst starkes Schütteln bewirkt keine Krystallisation. Sie erfolgt aber sogleich, selbst noch bei + 6 bis 8° R., wenn das Gefäfs geöffnet wird; gleichviel ob die zutretende Luft wärmer oder kälter ist u. m. A. (Vergl. hierüber noch *Graham* in dem philosophical Magazin and Annals of Philosophy, Sept. 1828. p. 215.)

Deutung dieser Erscheinungen. — Nützlichkeit der Kenntnifs solcher Anomalien für den Pharmaceuten. — Ueber den Einflufs fremdartiger Substanzen auf die Gestalt der Krystalle bei der Krystallisation nach *Beudant* und *Wöllner*.

§. 413. Nicht immer nehmen die Körper bei ihrer Trennung von dem Lösungsmittel eine solche regelmäfsige Gestalt an. Organische Körper, besonders wenn mehrere von

einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel durch Abdampfen getrennt werden, bilden unkrystallisirbare Massen. Es gehören dahin die *Pasten, Extracte, Harze, Gallerte.*

§. 414. Die *Pasten* (*pastae*) sind zähe klebende Massen, deren Hauptbestandtheile Zucker und Gummi ausmachen. Beide werden zuerst in Wasser oder einem wässerigen Auszug gelöst, durch Coliren von etwaigen Unreinigkeiten befreit, und das Wasser wieder davon verdampft.

Bei der Pasta-Bereitung mufs gelinde Wärme zum Abdampfen angewendet werden. — Bei Althäa-Paste wird beständig gerührt, um das Abdampfen zu befördern und das Anbrennen zu verhindern. Wenn die Flüssigkeit so weit verdampft ist, dafs eine Probe des Teigs mit dem Spatel herausgenommen und an die trockne Hand geschlagen, nicht mehr klebt, setzt man eine Quantität zu Schaum geschlagenes Eiweifs zu (der Eiweifsschaum mufs vollkommen stehen, d. h. er darf nicht abfliefsen, wenn das Gefäfs geneigt wird), rührt alles wohl zusammen, und giefst es in Papierkapseln aus. Bei einer mäfsigen Wärme (in der Dörre) wird die Pasta vollends ausgetrocknet. Man hat besonders darauf zu sehen, dafs eine gleichmäfsige gelinde Hitze beim Abdampfen angewendet, und beständig gerührt wird, um das Anbreunen zu verhindern. Auch beim Austrocknen ist mäfsige Wärme anzuwenden; anfangs darf sie aber nicht zu schwach seyn, sonst fällt die lockere Pasta zusammen, wird unansehnlich und löst sich schwierig vom Papier ab. — Einige Rühren die mit Eiweifs gemengte Pasta noch eine Zeitlang auf dem Feuer, und giefsen sie auf ein mit Stärkmehl bestreutes Brett aus; sie verliert hiebei ihre lockere Beschaffenheit, wird mehr zähe, lederartig. Noch andere rühren zu dem feingepulverten Zucker und Gummi nur so viel Wasser, dafs sogleich ein zäher Teig in der Wärme entsteht, welchem man das Eiweifs zumischt. (Wegen den unreinen Theilen, die gewöhnlich auch in dem besten Gummi sind, ist diese Methode nicht zu empfehlen.)

Die Lösung zur Süfsholz-Pasta mufs ohne Umrühren bei schwachem Feuer, wobei die Flüssigkeit immer gleichförmig gelinde kocht, so weit verdampft werden, bis ein Tropfen, auf kaltes Metall gebracht, nicht mehr, wenn es schief gehalten wird, abfliefst. Ist die Pasta noch nicht helle, so wird etwas Wasser zugegossen und wieder gekocht. Die helle Pasta wird in mit wenig Mandelöl ausgeriebene Kapseln von Weifsblech gegossen und in der Dörre oder Trockenkammer getrocknet.

§. 415. Werden Pflanzensäfte oder Pflanzenauszüge durch Abdampfen von dem gröfsten Theil ihrer Flüssigkeit befreit, so erhält man die *eingedickten Extracte* im weitern Sinn. — Man hat dabei zum Zweck, die wirksamen Theile durch Entfernung des gröfsten Theils ihres (meistentheils) wässerigen Lösungsmittels in einen engern Raum zu bringen, — sie zu concentriren, — und sie auf längere Zeit haltbar zu machen, weil sie in Verbindung mit Wasser sich leicht verändern — gähren, und verderben.

Die Bereitung der Extracte erfordert viele Behutsamkeit. Das Abdampfen mufs bei möglichst gelinder Wärme, jedoch schnell geschehen. In keinem Fall darf die Hitze die des kochenden Wassers übersteigen, weil sonst die Auszüge zerstört werden. Zum Abdampfen bedient man sich derselben Geschirre, Kessel, Pfannen, Abrauchschalen, die bei der Krystallisation angezeigt wurden. Auch hier gilt vorzüglich das, was dort, hinsichtlich der Mittheilung schädlicher Metalltheile, erwähnt wurde.

§. 416. Die Extracte erhalten verschiedene Namen:

*Dicksäfte* (*succi inspissati*) heifsen die aus frisch geprefsten Kräutersäften bereiteten Extracte. Die Kräuter müssen zu rechter Zeit, wenn sie am wirksamsten sind, gesammelt, nach den S. 135 bei den Kräutersäften angeführten Handgriffen geprefst, der Saft *kalt* colirt und bei gelinder Wärme entweder im Wasserbad, wo der beim Erhitzen sich ausscheidende, aus Eiweifs u. s. w. bestehende Schaum abgenommen und am Ende wieder zugesetzt wird, oder bei kleinen Mengen auf flachen Tellern 1—2''' hoch ausgebreitet, in der Dörre oder Sonnenwärme verdunstet werden. (Ueber das Abdampfen derselben in thierischen Blasen siehe Magazin für Pharmacie Bd. 11. S. 145.) Die Dicksäfte müssen Pillenmasse-Consistenz haben, weil sie bei ihrem Gehalt an Eiweifs leicht verderben. Ihre Farbe ist meistens grünlich, von grünem Satzmehl herrührend, und sie geben mit Wasser eine trübe Lösung. Man verwahrt sie an trocknen Orten. — Fast alle derartige officinelle Dicksäfte sind aus narkotischen Pflanzen. Man kann sie auch aus *frischgetrockneten* Kräutern bereiten. Diese werden gepulvert in der Realschen Presse mit kaltem Wasser ausgezogen und, ohne den in der Hitze coagulirenden Eiweifsstoff abzusondern, wie ausgeführt, abgedampft.

Sehr wirksame narkotische Extracte erhielte man, wenn die auf beschriebene Art bereiteten Dicksäfte mit Weingeist digerirt, dieser von dem filtrirten Auszug abdestillirt, und der Rückstand zur Consistenz abgedampft würde. Auf diese Weise würden die meisten unwirksamen Stoffe entfernt werden, welche zu dem leichtern Verderben der Extracte beitragen, und weil sie in unbestimmter Menge vorhanden sind, die Wirkung derselben unsicher machen. Es sollten daher in Dispensatorien dergleichen geeignete Vorschriften gegeben werden. So lange dieses indessen nicht geschehen ist, darf sich der Apotheker, ohne ausdrückliche Verordnung des Arztes, keiner willkührlichen Abänderungen von den gesetzlichen Vorschriften erlauben. *Buchner* führte bei Extr. Hyoscyami und Belladonnae diesen Vorschlag aus, und *Reisinger* bestätigte die grofse Wirksamkeit dieser Präparate (s. Repert. fur die Pharmacie Bd. XXI. S. 41). Die Neueste preussische Pharmacopoe läfst das durch Abkochen und Coliren von dem Saft getrennte Satzmehl, so wie den Krautrückstand, noch mit Alkohol digeriren, auspressen, den Weingeist von dem Auszug abdestilliren, letztern mit dem eingedickten Saft vermischen und alles zur Pillenmasseconsistenz verdampfen. — [Ueber die Bereitung und Aufbewahrung narkotischer Extracte s. auch *Brandes* in dessen Archiv Bd. 25, und *Winkler* im Magaz. für Pharmac. Bd. 23.]

*Muse* (*roob, sapa*), auch *eingedickte Säfte* (*succi inspissati*) werden die zur Honigdicke verdunsteten Fruchtsäfte genannt. Sie werden auf gleiche Weise wie die angeführten Dicksäfte aus den ausgeprefsten Säften der Früchte durch Abdampfen derselben in gelinder Wärme bis zur dicken Honigconsistenz bereitet. — Das Versetzen derselben mit Zucker oder Honig sollte unterbleiben.

*Fruchtmark* (*pulpa*) unterscheidet sich von dem Mus, dafs es noch aufser den löslichen Theilen zarte weiche Fasern enthält, die ihm eine aufgequollen markige Beschaffenheit geben. Frische saftige Früchte werden ganz oder gequetscht mit oder ohne Wasser weich gekocht; eingetrocknete und zähe Früchte rührt man mit heissem Wasser an, und kocht sie auch wohl eine Zeitlang damit. Die aufgequollene weiche Masse wird durch ein nicht ganz feines Haarsieb getrieben, und zur Extractdicke abgedampft. Manches Fruchtmark, wie *pulpa Tamarindorum*, enthält viel freie Säure; das Abdampfen darf daher nie in kupfernen oder eisernen, sondern nur in Gefäfsen vom reinsten Zinn vorgenommen werden. — Besser wären Abrauchschalen von Porcellan oder Steingut. — Gewöhnlich setzt man dem eingedickten Mark ⅙ Zucker zu.

Die *Marmeladen* sind Fruchtmark mit einem gröfsern Gehalt an Zucker.

*Extracte* im engern Sinne (*extracta*) heifsen alle aus *trockenen* Wurzeln, Kräutern, Blumen, Rinden, Schleimharzen u. s. w. erhaltene Auszüge, welche durch Abdampfen gröfstentheils oder ganz von ihrem Lösungsmittel befreit sind. Die Extracte sind ganz oder wenigstens zum Theil im Wasser löslich. — Man hat *wässerige Extracte* (*extracta aquosa*); die wässerigen Extracte sind entweder *kalt ausgezogen* (*extracta frigide parata, extr. Garayana, salia essentialia* zum Theil) oder *heifs ausgezogen*; (die Anwendung der Realschen Presse macht diesen Unterschied gröfstentheils verschwinden) *weinigte Extracte* (*extracta vinosa vel spirituosa*), ferner *einfache* und *zusammengesetzte Extracte* (*extracta simplicia et composita*).

Die kalt ausgezogenen wässerigen Extracte bereitete man sonst, indem die feingepulverte Substanz mit ihrem 16fachen Gewicht kaltem Wasser übergossen und 24 bis 48 Stunden, unter fleifsigem Bewegen der Flüssigkeit mit einem Quirl, macerirt wurde. Die ausgeprefste und filtrirte Flüssigkeit verdampfte man im Wasserbad, filtrirte sie, wenn sie sich stark trübte, noch ein oder mehrere Male, und verdunstete sie zuletzt in ganz gelinder Wärme zur Extractdicke, oder, auf flachen Tellern ausgebreitet, zur Trockne. — Jetzt bereitet man die wässerigen Extracte überhaupt gröfstentheils durch kaltes Ausziehen mit der *Realschen* Presse; der Unterschied zwischen kalt und heifs bereiteten Extracten fällt bei den meisten weg. (Bei Chinaextract ist aber zwischen beiden noch ein wesentlicher Unterschied. Die neuern phytochemischen Entdeckungen machen es wahrscheinlich, dafs das kalt bereitete Chinaextract gerade das unwirksamste ist.) — Wie das Ausziehen mit der Realschen Presse geschieht, ist S. 157 u. ff. angeführt, wobei man das S. 159 ff. Auseinandergesetzte über das mehr oder weniger Feinpulvern und Eindrücken in den Cylinder vorzüglich berücksichtigen mufs. Wenn alles gehörig ausgezogen ist, so können die Flüssigkeiten, wenn sie ziemlich verdünnt sind, anfangs auf offenem Feuer, später müssen sie aber im Wasserbad verdampft werden. Gut ist es, die zuerst durchlaufende, gewöhnlich sehr concentrirte Flüssigkeit sogleich im Wasserbad, die später erscheinenden mehr verdünnten aber anfangs auf offenem Feuer etwas zu verdampfen, dann zu dem ersten ins Wasserbad zu geben. — Die wenigen Pflanzensubstanzen, welche zu wässerigen Extracten durch die *Realsche* Presse nicht gut ausgezogen werden können, werden, nachdem sie auf die bei dem heifsen Aufgufs §. 404. oder der Abkochung §. 405. erwähnte Weise ausgezogen sind, durch Absetzen und Coliren, selten durch Filtriren gereinigt und, wie eben angeführt, abgedampft. Zu geistigen oder weinigten Extracten werden die Substanzen mit schwachem Weingeist (oder Wein) ausgezogen, der Weingeist von dem Auszug zuerst abdestillirt, hierauf das Wasser durch Abdampfen entfernt.

Die geistig-wässerigen Extracte werden bereitet, indem die Substanz zuerst mit Weingeist, hernach mit Wasser ausgezogen wird. Die Lösungsmittel werden, wie eben angezeigt, entfernt. — Beide letzten Arten Extracte kommen nicht häufig vor; am gebräuchlichsten sind die wässerigen.

Zusammengesetzte Extracte werden bereitet, indem man entweder mehrere Substanzen mit einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel auszieht, und dieses durch Verflüchtigen entfernt, (*extr. amar.*) oder indem mehrere Extracte gemischt werden (*extr. Rhei compos.*).

Das Abdampfen mufs, wie schon erwähnt, bei gelinder Wärme, aber möglichst schnell ununterbrochen, geschehen: fleifsiges Rühren im Wasserbad befördert es, wegen Vermehrung und Erneuerung der Berührungs-

punkte mit der Luft, sehr. Zusatz kleiner Mengen Weingeist zu dem schon etwas dicklichen Extract beschleunigt auch die Verdunstung sehr; dieses mufs gegen das Ende besonders bei Extracten geschehen, welche viele in Wasser schwer- oder unlösliche (harzige u. a.) Theile enthalten, damit sich diese nicht ausscheiden und das Extract gleichartig wird. — Die durch die *Realsche* Presse bereiteten Extracte scheiden oft beim Verdampfen eine beträchtliche Menge Eiweifsstoff aus, wodurch sie ein bröckelndes Ansehen erhalten, und mit Wasser ein trübe Lösung bilden. Es wäre aber zweckwidrig?, diesen Eiweifsstoff davon zu trennen, weil damit leicht sehr wirksame Bestandtheile mit ausgeschieden werden.

In neuern Zeiten hat man mehrere Apparate erdacht, um das Abdampfen zu befördern. Es wird nämlich beschleunigt durch Vermehrung der Berührungspunkte der Flüssigkeit mit beständig erneuerter Luft (S. 93 bis 94); ferner durch Verminderung oder Aufhebung des Luftdrucks (S. 94) und schnelles Fortschaffen, Verdichten, des erzeugten Dampfes.

In ersterer Hinsicht hat *Mongolfier* den S. 94 erwähnten, auf den Grundsätzen der Gradirhäuser beruhenden Apparat erdacht, wo durch beständiges Zuleiten eines starken Luftzugs auf die sehr verbreitete (langsam auf Reisern fliefsende) Auszüge, das Abdampfen *bei gewöhnlicher Temperatur* sehr beschleunigt wird.

Bringt man den zu verdampfenden Auszug in einer offenen Schale unter die Glocke der Luftpumpe und setzt ein offenes Gefäfs mit concentrirter Schwefelsäure, trockenem Chlorcalcium, Pottasche, oder einer andern stark hygroscopischen Substanz daneben, und nimmt die Luft hinweg, so verdunstet die Flüssigkeit sehr schnell, weil der Luftdruck aufgehoben ist, und die erzeugten Dämpfe durch die Wasser anziehende Substanz immer entfernt werden. Indessen lassen sich auf diese Art nur kleine Mengen Flüssigkeit verdampfen, und weil die meisten Extracte bei einer bestimmten Concentration selbst das Wasser fest zurückhalten (hygroscopisch wirken), so geht das Abdampfen gegen Ende doch nur langsam und nur bis auf einen bestimmten Punkt. Ueberdies sind die Luftpumpen zum pharmaceutischen Gebrauch in der Regel zu theuer. *Bonsdorff's* Vorrichtung (S. 164) ist für kleine Mengen mehr praktisch. — Zweckmäfsiger möchte *Barry's* Abdampfungsapparat seyn. Dieser besteht aus einer halbkugeligen Abdampfungsschale von Gufseisen oder einem andern Metall, welches mit einem etwas gewölbten Deckel (Hut) luftdicht verschlossen ist, der eine mit einem Hahn versehene, schief abwärts gebogene, Röhre hat; der Deckel hat aufserdem etwas zur Seite eine Oeffnung, in welche eine gewölbte Glasscheibe luftdicht gekittet wird, um das Abdampfen zu beobachten, auch dient die Oeffnung zum Nachfüllen. An die Röhre ist eine hohle Kugel von Kupfer angekittet, deren Inhalt den der Abdampfschale wenigstens 3mal fafst. Sie hat unten eine, mit einem Hahn versehene, Röhre, der obere Theil der Kugel steht durch eine Röhre mit einem Dampfkessel in Verbindung. Sowohl die Kugel als das Abdampfgefäfs sind mit einer Hülle zur Aufnahme von Wasser umgeben. In die Hülle des Abdampfgefäfses endigt sich ebenfalls eine Röhre des Dampfkessels. Alle Röhren sind mit Hahnen versehen, um die Communication nach Belieben unterbrechen oder herstellen zu können. Ist das Abdampfgefäfs gefüllt, so unterbricht man die Communication desselben mit der Kugel, leitet heifse Wasserdämpfe in dieselbe und öffnet zugleich den Hahn an der untern Röhre, welche in die Luft geht. Die Dämpfe treiben so die Luft fort, und erfüllen die Kugel; sieht man blos Dämpfe entweichen, so schliefst man beide Hahnen, und leitet kaltes Wasser auf die Kugel, man giefst auch Wasser in die Hülle des Abdampfgefäfses und erwärmt dieses, der Hahn an der Röhre des Abdampfgefäfses wird geöffnet. Die Wasserdämpfe, welche die Kugel erfüllten, schlagen sich nieder, es entsteht Luftverdünnung. Wiederholt man die Operation noch einige Mal, wie angeführt wurde, so kann diese so weit als durch die Luftpumpe getrieben werden. Die Flüssigkeit kommt, wenn die Kugel kalt gehalten wird, schon bei der Wärme der Hand zum Kochen (S. 94) und verdampft sehr schnell. Um die Tem-

peratur und den Grad der Luftverdünnung zu beobachten, hat *Barry* den Apparat mit einem Thermometer und Barometer versehen (*Schweigger's* Journal Bd. XXVIII. S. 250, Repert. für die Pharm. Bd. XI. S. 316 ff.). Auch läfst sich die Luftverdünnung bewerkstelligen, wenn man in die Kugel ein wenig Wasser bringt, eine Weingeistlampe darunter setzt, das Wasser zum Kochen erhitzt, und, nachdem alles mit Dampf erfüllt ist, die Hahnen schliefst. (Die Beschreibung und Abbildung von *Martenstein's* analogem, aber weit einfachern Apparat s. im Magaz. für Pharmac. Bd. 23. S. 33.)

Nach *Sömmering* läfst sich das Verdunsten durch Blasen bewirken. Die Extracte werden so ohne alle Veränderung von dem gröfsten Theil ihres Wassers befreit, daher diese Art Verdunstung sehr zu empfehlen ist. Siehe auch Magaz. für Pharmac. Bd. 11. S. 145. und Bd. 21. S. 22.

Da beim Verdichten heifser Wasserdämpfe eine so beträchtliche Menge Wärme frei wird (S. 96), so lassen sich dieselben vortheilhaft zum Abdampfen benutzen. Man leitet die Dämpfe aus einem Dampfkessel durch Röhren in flache Gefäfse, worin Abrauchschalen so gepafst sind, dafs Raum zwischen beiden von ungefähr 1" bleibt und der Rand der Schale das Dampfgefäfs luftdicht schliefst (wenn aber die Dämpfe vollkommen luftdicht eingeschlossen sind, so mufs durch ein Sicherheitsventil vor dem Zersprengen der Gefäfse gesorgt werden. Besser ist es, man läfst eine ganz feine Oeffnung zwischen dem Dampfgefäfs und der Abrauchschale). Letzteres hat zur Seite unten einen Hahn oder Zapfen, um das verdichtete Wasser von Zeit zu Zeit ablassen zu können. Der *Dinglersche* Apparat, S. 156, dient vortheilhaft auch zum Abdampfen. Auch kann jede Destillirblase dazu benutzt werden, wenn man die durch die Helmröhre gehenden Wasserdämpfe mittelst Röhren (am besten von Holz) unter die Abdampfgefäfse leitet. — Die Extracte dampfen schnell ab, besonders wenn sie fleifsig gerührt werden. Dafs das Wasserbad ebenfalls vortheilhaft zum Abdampfen benutzt werden kann, ist klar, und darum schon einigemal zum Abdampfen der Extracte empfohlen. Es gewährt bei gröfserer Einfachheit die Vortheile des Dampfapparates. Wird der Deckel von dem Kessel des Wasserbads (§. 408.) abgenommen, und ein mit seinem Rande auf den Rand des Wasserkessels passender zinnerner Kessel eingesetzt, so dient das Wasserbad zum Abdampfen. Oder man leitet die Dämpfe durch eine Röhre in ein Abdampfgefäfs (s. d. Abbildung des *Beindorfschen* Apparates auf der Kupfertafel Fig. 12.). — *Romershausen* hat einen Apparat beschrieben, wo kochendes Wasser aus Dampfkesseln durch Erhitzung in verschlossene Gefäfse, welche Abrauchschalen enthalten, geleitet wird. Die Gefäfse sind durch Röhren miteinander und mit 2 Dampfkesseln in Verbindung. Durch abwechselndes Oeffnen und Schliefsen der mit der Atmosphäre communicirenden Hahnen der Dampfkessel wird das kochend heifse Wasser wechselsweise unter den Abrauchschalen aus einem in den andern getrieben (Repert. für die Pharm. Bd. XIII. S. 378 ff.). Das Dampfbad der Rojalinstitution (Magaz. für Pharmac. Bd. 10. S. 223) und *Forke's* Dampfapparat (Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland No. 42. S. 242) gehören auch hierher.

Die Consistenz, bis zu welcher die Extracte abgedampft werden, ist zum Theil verschieden. Die meisten Extracte aus trockenen Wurzeln, Rinden, Kräutern, Blumen werden bis zur *steifen Honigdicke* oder *bis zur Dicke des gemeinen Terpentins* abgedampft. Da diese Extracte in der Regel in der Hitze flüssiger sind, als in der Kälte, so bringt man beim Abdampfen von Zeit zu Zeit kleine Proben auf kaltes Metall, und sieht, ob sie nach dem Erkalten die angezeigte Consistenz haben. — Wenn die Extracte nur bis zu etwas dicker Syrupconsistenz abgedampft werden, so heifsen sie *flüssige Extracte* (*extracta liquida*, *mellagines*). Derartige Extracte sollen gewöhnlich aus frischen Wurzeln und Kräutern bereitet werden; sie sind aber eben so wirksam, wenn sie aus frischgetrockneten Pflanzentheilen durch die *Realsche* Presse ausgezogen werden. Weil sich

die Extracte im verdünnten Zustande nicht halten, so ist es besser, man bereitet die Mellagines aus den dicken Extracten, welche man mit ¼—⅕ Wasser verdünnt, und hält dergleichen Lösungen nur auf sehr kurze Zeit vorräthig. — Einige Extracte werden bis zur Trockne verdampft. Es gehören dahin diejenigen, welche aus den natürlich vorkommenden Extractiv- und Gummi-Harzen durch Ausziehen mit Wasser bereitet werden, wie *extr. Aloes*, *extr. Myrrhe*, oder einige aus Wurzeln, Hölzern u. s. w. bereitete, die an der Luft leicht austrocknen, z. B. *extr. Ratanhiae*, *extr. lign. Campech.* u. a.

§. 417. Die Extracte gehören mit zu den wichtigsten pharmaceutischen Präparaten, denn sie enthalten die wirksamen organischen Theile in dem kleinsten Volumen. Damit aber diese wirksamen Theile möglichst unverändert in den eingedickten Auszügen vorhanden sind, mufs auf ihre Bereitung die gröfste Sorgfalt verwendet werden, deshalb dieselbe im Allgemeinen im vorigen §. ziemlich ausführlich beschrieben wurde. Im Allgemeinen läfst sich wenig mehr darüber angeben. Die verschiedenen Modificationen bei den einzelnen hängen von der Natur der wirksamen Substanzen ab, die man darum möglichst genau kennen mufs. — Ein gut bereitetes Extract mufs den Geruch und vorzüglich den Geschmack der Pflanze, woraus es dargestellt wurde, in hohem Grade besitzen; es darf nicht brenzlich riechen oder schmecken, mufs möglichst gleichförmig seyn, und die gehörige Consistenz haben. Bei der Lösung in Wasser darf es aufser etwaigem grünen Satzmehl, Eiweifsstoff und harzigen Theilen, die durch die Extraction gelöst und damit vermengt wurden, keine trübende faserige Theile absetzen. Schädliche metallische Beimischungen entdeckt man, wenn man etwas davon einäschert, und die Asche mit den im zweiten Theil zu beschreibenden Reagentien prüft. — Die Extracte müssen an kühlen, aber trockenen Orten aufbewahrt werden, weil sie, auch wenn sie auf das sorgfältigste bereitet wurden, zum Theil leicht Schimmel ansetzen und verderben. Aus dem Grunde mufs man öfters nachsehen, und immer alles Unreine sorgfältig entfernen.

§. 418. Die durch Ausziehen bereiteten *Harze* (*resinae*) erhält man auf ähnliche Weise wie die Extracte; das Ausziehungsmittel ist hier immer Weingeist. Man bereitet die geistigen Auszüge, indem man die gepulverte Substanz, nach Art der Tinkturen (S. 152), entweder mit Weingeist digerirt, oder am besten mit der *Realschen* Presse extrahirt. Oft ist es gut, die zu extrahirenden Substanzen erst mit Wasser zu maceriren, dann zu trocknen und zu pulvern, wo sie leichter mit Weingeist auszuziehen sind (z. B. Jalappenwurzel). Die klaren (wenn es nöthig ist, zu filtrirenden) Auszüge werden mit Zusatz von etwas Wasser durch Destillation von dem Weingeist befreit, das im Rückstand befindliche ausgeschiedene Harz wird mit Wasser wohl ausgewaschen, und durch Abdampfen *in gelinder Wärme* wird unter beständigem Rühren der letzte Antheil Wasser entfernt. Auch hier hat man sich sehr in Acht zu nehmen, dafs die Hitze den Kochpunkt des Wassers nicht übersteigt, weil sonst die Harze anbrennen. Man erkennt die rechte Consistenz, wenn man etwas von dem in der Wärme noch weichen Harz erkalten läfst, wo es spröde und brüchig seyn mufs. Man rollt gemeiniglich das Harz noch warm in Stangen aus. — Die reinen Harze müs-

sen in Weingeist leicht und vollständig löslich, in Wasser aber ganz unlöslich seyn.

§. 419. Die thierische *Gallerte (gelatina)*, oder *Leim*, ist der aus dem thierischen Zellgewebe durch Kochen mit Wasser zu erhaltende eigenthümliche Stoff, welcher bei einer bestimmten Concentration seiner Lösung beim Erkalten zu einer elastisch zitternden weichen Masse *(gelée)* erstarrt. Zur Trockne verdampft, heifst er Leim. Die weitere Beschreibung dieses Stoffes siehe im 2ten Theil.

Die Gallerte wird zum pharmaceutischen Gebrauch durch anhaltendes Kochen zertheilter Knochen — geraspeltem Hirschhorn u. s. w. — mit Wasser oder auch aus der Hausenblase bereitet; man dampft den Auszug ab, bis er beim Erkalten gelatinisirt. Man versetzt ihn, des angenehmen Geschmackes willen, mit Citronensaft, Zucker, wohlriechendem Wasser u. s. w. — Die Gallerte verdirbt sehr schnell, sie mufs daher beim Verordnen immer frisch bereitet werden.

Einige Pflanzenauszüge haben ebenfalls die Eigenschaft, wenn sie concentritt sind, gallertartig zu erstarren. Sie erhalten daher auch den Namen Gallerte. Man bereitet sie auf gleiche Weise wie die thierische Gallerte: — z. B. *gelatina Lichenis islandici*. — Wenn verschiedene säuerlichsüfse Säfte von Früchten im frischen Zustande mit Zucker aufgekocht werden, so erstarren sie ebenfalls gallertartig, und werden darum so benannt, — *gelatina Ribium*, *g. Rubi idaei* u. a. (Ueber die Bereitung verschiedener Arten Pflanzengallerte nach *Braconnot* siehe Magazin f. Pharmacie Band 11. S. 256. und Band 14. S. 364. und den Artikel *Gallertsäure* im 2ten Theil.)

§. 420. Werden beim Verflüchtigen (§. 411.) die flüchtigen Theile durch schickliche Vorrichtungen gesammelt, so heifst diese Operation, wenn die erhaltenen flüchtigen Theile bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig sind, *Destillation (destillatio)*, sind sie fest, *Sublimation (sublimatio)*. Der Zweck dieser Operation ist sehr mannigfaltig. Theils werden feuerbeständige von flüchtigen, oder mehr flüchtige von minder flüchtigen Körpern getrennt, oder zugleich auch mehrere flüchtige Körper vereinigt. Sie werden bei Mischungen und Scheidungen des ersten und zweiten Grades angewendet. Eben so verschieden sind die dabei anzuwendenden Apparate, je nach dem beabsichtigten Zweck, dem nöthigen Feuersgrad, der Natur und Menge der zu behandelnden Substanzen.

Um gröfsere Mengen flüssiger Substanzen, welche bei mäfsiger Wärme flüchtig sind und die Metalle wenig oder nicht angreifen, zu destilliren, bedient man sich der *Destillirblase (vesica)*.

Die Destillirblase ist ein cylindrischer Kessel von Kupfer, welcher innen verzinnt wird. Er verengert sich oben etwas in einen gewölbten Hals, hat aber eine verhältnifsmäfsig weite Oeffnung. Der Kessel mufs mehr weit als hoch seyn, je niedriger die Flüssigkeitssäule ist, um so leichter kochen und verdampfen die Flüssigkeiten (S. 94). Die Blase hat zweckmäfsig zur Seite am Hals eine kleine Oeffnung (*Tubulus*) zum Nachfüllen, und von der Mitte des Bodens geht eine starke kupferne, mit einem Hahn versehene Röhre seitwärts zum Ablassen, doch ist Letzteres zum pharmaceutischen Gebrauche nicht gerade nothwendig. Die Blase wird in den S. 145 ff. beschriebenen Ofen entweder fest eingemauert, oder, wel-

ches bei kleinern besser ist, nur wohlpassend eingesenkt, damit man sie herausheben kann. Auf den Kessel paſst ein gewölbter Deckel — *Helm (alembicus)* —, dieser erweitert sich anfangs etwas, indem er sich ein wenig abwärts wölbt und so eine Rinne bildet, dann läuft er conisch zu, an der Rinne (die aber nicht gerade nothwendig ist) zur Seite ist ein schief abwärts geneigtes Rohr, dieses paſst in ein zweites, das *Kühlrohr (refrigeratorium)*, welches mit einer Hülle (*Kühlfaſs*) umgeben ist, worin kaltes Wasser enthalten ist. — Dieser Apparat ist besonders in neuern Zeiten auf vielfache Art verändert worden, um mit wenig Feuer schuell zu destilliren, und möglichst reine Produkte zu erhalten. — Auſser der angeführten zweckmäſsigen Einrichtung der Blase und des Helms ist der Kühlapparat einer der wichtigsten Theile, um die Dämpfe möglichst schnell zu condensiren. Ein gerades durch ein Faſs laufendes Rohr kühlt, wenn es nicht beträchtlich lang ist, nicht immer hinreichend ab. Man hat es daher in Schlangenform oder in verschiedenen Winkeln hin und her gebogen. Diese Röhren sind aber schwierig zu reinigen. Einen zweckmäſsigen Kühlapparat hat *Schrader* erdacht: er besteht aus einer aus zwei Theilen bestehenden hohlen Kugel von Zinn, welche man auseinander nehmen kann, der obere kleinere Theil endigt sich in eine Röhre, welche die Röhre des Helms aufnimmt, am Boden des untern Theils befinden sich 3 — 4 dünne gerade abwärts gehende Röhren von Zinn, welche in einen zweiten Behälter gehen, der sich in ein zur Seite abwärts geneigtes Rohr endigt, und zum Aufsammeln und Ablassen der verdichteten Flüssigkeit dient. Der Apparat wird in ein Kühlfaſs gestellt, so daſs das Wasser nicht völlig bis an die Fugen der Kugel (welche man lutirt) reicht, die abwärts gehende Röhre des untern Behälters tritt aus dem Kühlfaſs heraus. Diese Vorrichtung kühlt sehr schnell ab, und ist leicht zu reinigen. (Einfacher läſst *Beindorf* diese Röhren in ein gemeinschaftliches geneigtes Rohr unmittelbar sich münden, welches auf beiden Seiten auſserhalb des Kühlfasses tritt, und dessen oberes Ende mit einer Kapsel geschlossen ist. Der Apparat ist so viel leichter zu reinigen.) — Auch 2 geräumige hohle offene Cylinder von Zinn oder Blech, von denen einer ungefähr 2″ weiter als der andere auch in einander gestellt, die oben und unten mit einem breiten Rand luftdicht verbunden sind, so daſs zwischen beiden ein geschlossener hohler Raum von 1″ ist, ist ein sehr guter Abkühler. Oben wird ein Stück Rohr zur Aufnahme des Helmrohrs angebracht und eines unten zum Abflieſsen der verdichteten Dämpfe. Der Apparat wird in ein Kühlfaſs gestellt, daſs er überall mit kaltem Wasser umgeben ist. An den Rändern kann man verschlieſsbare Oeffnungen anbringen, um ihn leicht zu reinigen, oder besser, er endigt sich oben in eine Halbkugel, die mit dem Helmrohr verbunden wird und auſser dem Wasser bleibt, ähnlich dem Schraderschen. Der innere Cylinder ist dann oben verschlossen, dagegen öffnet er sich oben zur Seite durch den äuſsern Cylinder und läſst so die Strömung des heissen und kalten Wassers nach oben zu. (Vergl. Mag. für Pharm. Bd. 11. S. 174 u. 292. — *Gedda's* Kühlapparat [*Poggendorff's* Annalen Bd. XX. S. 462. und Mag. für Pharm. Bd. 34. S. 148] ist derselbe.) Der Kühlapparat ist überhaupt um so besser, jemehr erkältende Berührungspunkte er den Dämpfen darbietet. Das Kühlfaſs ist gewöhnlich von Holz, Kupfer, auch Zink. (Kupferne sind am dauerhaftesten und haben noch den Vortheil, daſs man schon durch Befühlen mit der Hand von auſsen beobachten kann, wie weit abwärts das Wasser heiſs ist.) — Eine Abbildung des *Beindorfschen* Koch- und Destillir-Apparates, der jedem Apotheker als vorzüglich zu empfehlen ist, in Verbindung mit einer Dörre, die durch Luftheizung erwärmt wird, s. auch auf der Kupfertafel Fig. 12. — Wo es an Platz mangelt, kann man das Kühlfaſs beweglich einrichten. Der *Göttingische Kühlapparat* bietet ebenfalls manche Vortheile; es ist ein, das Kühlrohr umgebender Cylinder von Weiſsblech u. s. w., ungefähr ¾′ im Lichten haltend, nach der Weite des Rohrs; man kann ihn mittelst Haken u. s. w. an die Wand oder den Boden befestigen. Durch eine am vordern tiefern Ende gerade aufwärts stehende, sich trichterförmig erweiternde

Röhre wird beständig kaltes Wasser zugeleitet, und das heifse läuft durch eine am höhern Ende des Cylinders angebrachte Röhre ab. — Den Kühlapparat auf den Helm selbst anzubringen, indem man ihn mit einer mit Wasser zu füllenden Hülle (dem sogenannten *Mohrenkopf*) umgibt, taugt nicht viel, denn die Dämpfe sollen sich nicht im Helm abkühlen, weil man sonst mehr Feuer braucht, und viele in die destillirende Flüssigkeit wieder als Tropfen zurückfallen. — Besser ist es, den Helm mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben, z. B. nach *Bodde's* Vorschlag (Repert. für die Pharm. Bd. IX. S. 337) mit einer ruhigstehenden Luftschicht, indem man denselben mit einer ungefähr ½" abstehenden mit ihrem Rande luftdicht anschliefsenden Hülle umgibt, in welche eine ganz feine Oeffnung gebohrt wird, damit die Luft sich beim Temperaturwechsel ausdehnen und zusammenziehen kann. (Complicirtere Apparate zu Destillationen im Grofsen findet man in *Dingler's* polytechnischem Journal, Repertorium f. die Pharmacie, *Hermbstädt's* Kunst Branntwein zu brennen, Berl. 1817, u. a. technischen, physikalisch-chemischen Werken und Zeitschriften beschrieben und abgebildet.)

Beim Destilliren wird die Blase mit der Substanz gehörig angefüllt, der Helm anflutirt und mit dem Kühlapparat in Verbindung gesetzt; unter das andere Ende der Kühlröhre wird ein Gefäfs zum Auffangen des Flüssigen gesetzt. Man gibt gleich anfangs lebhaftes Feuer, damit die Flüssigkeit bald zum Kochen kommt. Das Kochen wird bemerkt, wenn die Helm- und Kühlröhre bis an das Kühlfafs heifs werden; zugleich wird die Destillation beginnen. Man dämpft jetzt schnell das Feuer durch Schliefsen der Züge, entfernt auch wohl etwas Feuer, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Feuer wird jetzt mäfsig und gleichförmig unterhalten, so dafs die Flüssigkeit beständig gelinde kocht. Die aufsteigenden Dämpfe werden im Kühlapparat zu Tropfen verdichtet und sammeln sich in dem vorgelegten Gefäfse. Das Wasser des Kühlfasses mufs durch Zuleiten von frischem Wasser immer kalt erhalten werden. Laufende Brunnen sind daher von grofsem Vortheil in einem Laboratorium: wo diese fehlen, sammle man sich in einem etwas hochgestellten Behälter (reservoir) Wasser und leite es durch ein Rohr auf den Boden des Kühlfasses, während das leichtere heifse Wasser oben abgeleitet wird.

Beim Destilliren im Kleinen, oder bei solchen Substanzen, welche das Metall auflösen, bedient man sich eines gläsernen Apparats. Dieser besteht gewöhnlich aus einer *Retorte* mit *Vorlage* oder einem *Kolben* mit *Helm* und *Vorlage*.

Die Retorten sind hohle Kugeln mit einer gekrümmten, konisch zulaufenden, langen Röhre. Die Wölbung des Retortenbauchs mufs verloren, von allen Seiten gleich, sich nach und nach in die Röhre (den Hals) verjüngen, der Hals mufs gut gekrümmt seyn, nicht eingeknickt, sondern verloren geneigt seyn, so dafs er schief abwärts steht, wenn die Retorte gerade aufwärts gerichtet ist. — Die Kolben (Vorlagen) haben einen geradeausgehenden Hals, im übrigen sind sie wie die Retorten gestaltet. Sie heifsen nach ihrer Gröfse *Scheidekolben*, *gemeine Kolben*, *Ballons* oder *Recipienten*. Die Phiole unterscheidet sich vom Kolben, dafs bei diesem sich die Wölbung allmählig in den Hals verliert, bei jener aber ein dünner langer Hals aus der Mitte der Kugel entspringt. — Die *Vorstöfse* sind Mittelstücke, Röhren, gewöhnlich mit einer bauchigen Erweiterung in der Mitte, welche zwischen die Retorte und Vorlage gepafst werden.

Die *Tubulatretorten* haben auf der obern Wölbung des Halses eine aufgeschmolzene kurze Röhre (*tubulus*), die mit einem Stöpsel versehen ist. Auch an den Vorlagen hat man zur Seite ihrer Wölbung Tubuli, ebenso an den Vorstöfsen.

Man legt die Retorte gewöhnlich in eine Schale von Schwarzblech, in welche man ½ Zoll hoch Sand schüttet, so dafs nur der Boden mit Sand umgeben ist, oder in ein gewöhnliches Sandbad, so dafs sie ungefähr ½" auf Sand liegt und allerwärts, in der Regel so hoch die Flüssigkeit steht,

mit Sand umgeben ist, auch wohl ins Wasserbad, oder über offenes Feuer auf Drahtkörbe, Ringe u. s. w. Die Vorlage (oder Vorstofs) wird fest um den Hals der Retorte gepafst, und, nachdem ein Streifen Papier um den Hals gelegt wurde, lutirt. (Wenn es nöthig ist, mufs der Hals etwas abgesprengt werden, welches mit dem *Sprengeisen* geschieht, einer etwa pfeifenstieldicken runden Eisenstange, die an einem oder beiden Enden in einen Ring gebogen ist. Man hat sie von verschiedener Weite. Man macht das Ende glühend und legt es um den abzusprengenden Theil, indem man es gleichzeitig langsam umdreht, bis das Stück abspringt; oder man berührt den erhitzten Theil mit nassem Finger. — Andere Arten Glas abzusprengen mit der Feile, einem Schlüssel, Bindfaden, oder Baumwollendocht, der mit Oel getränkt und angezündet wird, mit glühender Kohle u. s. w. — Ueber *Büchner's* Methode s. Mag. f. Pharm. Bd. 14. S. 389, und über Durchbohren und Schneiden von Glas u. s. w. *Marsh* in Trommsdorffs neuem Journal Band 24. Stück 1. Seite 291, und *Mohr* in den Annalen der Pharmacie Bd. 18. S. 343.) — Die Feuerung mufs bei einem gläsernen Apparat anfangs sehr gelinde seyn, um das Zerspringen zu verhüten, dann wird die Hitze allmählig bis zum Destilliren erhöht. Da hier alles luftdicht verschlossen ist, so kann die durch die Wärme sich ausdehnende Luft nicht entweichen, sie drückt darum bei ihrer vermehrten Expansivkraft in Verbindung mit den erzeugten Dämpfen weit stärker auf die Flüssigkeit, als die Atmosphäre, daher die Destillation in Retorten viel langsamer geht, und verhältnifsmäfsig mehr Feuer erfordert, als in der Blase. Um diesen Druck zu vermindern, kitte man eine heberförmig gebogene Glasröhre in den Tubulus der Vorlage, so dafs der kürzere Schenkel derselben auf den Boden der Vorlage reicht, und setze ein Gefäfs *unlutirt* unter das äufsere Ende. Beim Erwärmen wird die Luft durch die Röhre entweichen, und die vor dem Kochen des Inhalts der Retorte übergehende Flüssigkeit mit in das kalt zu haltende Gefäfs überführen. Ist alles gehörig warm, so verstopft man die Röhre und hält die Vorlage durch Zuführen von Wasser u. s. w. kalt. Die Destillation geht jetzt viel schneller. Es ist aber bei den meisten Destillationen nicht einmal nöthig, die Röhre zu verstopfen, sondern man kann sehr flüchtige Stoffe, z. B. *Aether*, mitten im Sommer fast ohne allen Verlust sehr schnell destilliren, wenn die Vorlage durch beständig zugeleitetes kaltes Wasser gut abgekühlt erhalten wird. Man arbeitet so bei gut regiertem Feuer überaus sicher. Dabei hat man noch den Vortheil, dafs das Destillat jeden Augenblick abgenommen werden kann, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Man darf nur die Abkühlung unterbrechen, oder etwas laues Wasser auf die Vorlage giefsen, oder mit dem Munde Luft durch die Röhre blasen, so wird das Uebergegangene in das Vorlegegefäfs auslaufen. Auch kann man bei einigen Substanzen, die Metall nicht angreifen, wie *Alkohol, Aether* u. s. w., sehr vortheilhaft die Retorte mit einem metallenen Kühlapparat, z. B. dem *Göttlingischen, Geddaschen,* (S. 173) verbinden.

Die Destillation mit Kolben und Helm ist der in Retorten ähnlich. Der Kolben ist derselbe, welcher den Retorten als Vorlage dient. Der gläserne Helm gleicht dem bei der Destillirblase beschriebenen. Der Kolben wird in das Sandbad gesetzt, der Helm auflutirt und an seiner Röhre (Schnabel) ein zweiter Kolben als Vorlage luftdicht angelegt. Uebrigens gilt bei dieser Destillation alles dasjenige, was bei der Destillation in Retorten angemerkt wurde. Man wendet Kolben und Helm bei Flüssigkeiten an, welche hoch steigen sollen, oder wo ein Aufspritzen und Verunreinigung des Destillats zu befürchten ist. Die angeführte Einrichtung mit einer tubulirten Vorlage u. s. w. ist hier noch nöthiger, weil die Dämpfe sonst schwierig hoch genug steigen. (Die Abbildung dieser bei fast allen Destillationen in Glas mit grofsem Vortheil anwendbaren Vorrichtung siehe auf der Kupfertafel Fig. 15. — Der Fig. 16 a. abgebildete Apparat ist zu Destillationen jeder Art sehr bequem; eine lange ½ bis ¾ Zoll weite Glasröhre wird in einen Cylinder von lackirtem Blech vermittelst Korkstöpseln eingepafst. Die Röhre hat bei *a* ihre natürliche Weite, bei *b* ist sie in eine 3 bis 4 Linien starke Spitze ausgezogen. Die Röhre *c* dient zur Verbindung

der Retorte mit diesem Kühlapparat, sie geht bei Salpetersäure-Rectificationen 8 Zoll in den Hals der Retorte und 10—12 Zoll in die Röhre des Kühlapparats hinein, in diesem Fall werden die Korkstöpsel nicht angegriffen, bei Destillation nicht ätzender Substanzen kann diese Länge auf jeder Seite bis auf 3 Zoll vermindert werden. Ein Ueberspritzen ist bei dieser Einrichtung nicht möglich. Der Schnabel ist beweglich und wird vermittelst eines Korkes bei *b* eingeschoben und befestigt. Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten steckt man zwei Apparate in einander. Fig. 16 *b*. Vermittelst des Gefäfses *a* läfst man beständig kaltes Wasser nachfliefsen. — Ueber mehrere Destillations-Apparate vergl. auch noch Mag. f. Pharm. Bd. 18. S. 72, und das *Laboratorium*, eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate für die praktische und physikalische Chemie. Weimar 1825—31.)

**§. 421.** Nach der Beschreibung der Destillation im Allgemeinen und der dazu nöthigen Apparate werden die pharmaceutischen Operationen, welche Mischung und Scheidung des ersten Grades durch Destillation bezwecken, abgehandelt.

**§. 422.** Die Bereitung des *destillirten Wassers* ist eine Trennung des reinen Wassers von seinen gelösten Salztheilen durch Destillation. Da das Wasser als Quell-, Flufs-Wasser u. s. w. stets mehr oder weniger salzige und andere Stoffe gelöst enthält, so mufs es zum pharmaceutischen Gebrauch häufig durch Destillation davon gereinigt werden. Es geschieht dieses in der Destillirblase (selten in Retorten). Das Wasser verwandelt sich durch Wärme in Dampf, welcher sich im Kühlapparat wieder zu Wasser verdichtet, und die gelösten Theile bleiben als feuerbeständig in der Blase. Man destillirt ungefähr ¾ über.

**§. 423.** Die Befreiung des Weingeistes von wässerigen Theilen geschieht ebenfalls durch Destillation. Der flüchtigere Weingeist destillirt bei niederer Temperatur als Wasser, und läfst sich so gröfstentheils davon trennen.

Das Destilliren (Abziehen) des Geistes aus durch Gährung erhaltenen weinigten Flüssigkeiten wird meistens im Grofsen, in den Brennereien, betrieben. Das gegohrne Gut wird aus der Blase destillirt. Der bei der ersten Destillation erhaltene sehr wässerige Weingeist heifst *Lutter* oder *Leuter*, die Operation darum auch *Luttern* oder *Leutern*; das Destilliren des Lutters wird *Weinen* und das Produkt *Weingeist, Branntwein (spiritus vini, vinum adustum)* genannt.

In Apotheken wird durch wiederholtes Destilliren, welches man das *Rectificiren* nennt, der Weingeist immer mehr von Wasser befreit, die Produkte heifsen *rectificirter* und *höchst rectificirter Weingeist (spiritus vini rectificatus et rectificatissimus)*.

Das Rectificiren mufs langsam und nicht zu weit getrieben werden, sonst geht zu viel Wasser mit über. (Ueber die Anwendung des Thermometers zur Regulirung der Destillation des Weingeistes nach *Gröning* siehe Mag. für Pharm. Bd. 1. S. 264.) Die Güte der Produkte wird durch die Aräometer bestimmt. — Im Grofsen wird jetzt mit vielem Vortheil aus dem gegohrnen Gut durch *eine* Destillation ziemlich wasserfreier Weingeist erhalten. Die in den S. 174 und oben angeführten Werken beschriebenen Apparate haben theils zum Zweck, bei vermindertem oder aufgehobenem Luftdruck zu destilliren, indem man die Luft durch Pumpen oder Dämpfe

nach Art des S. 169 beschriebenen *Barryschen* Abdampf-Apparates entfernt oder die Dämpfe in mehreren Kühlapparaten von unterschiedener Temperatur leitet, und so die Trennung des Weingeistes vom Wasser weit leichter und schneller bewirkt. Wird die Destillation zugleich im Wasserbad bewerkstelligt, so erhält man sehr reine Produkte.

§. 424. Die natürlich vorkommenden *ätherischen Oele* (*olea aetherea*) sind flüchtige aromatische Flüssigkeiten, welchen die Pflanzen ihren eigenthümlichen Geruch verdanken. Sie werden fast alle durch Destillation erhalten (nur wenige, wie *Citronen*- und *Bergamott-Oel*, bereitet man durch Auspressen), indem man die ölhaltende Substanz mit Wasser übergiefst, oder von heifsen Wasserdämpfen durchströmen läfst, und destillirt. Es werden die Pflanzentheile frisch, gesalzen, oder trocken, wenn es nöthig ist, gehörig zerkleinert, in einer Blase mit ihrem 8 — 10fachen Gewichte Wasser übergossen. Die Blase darf nicht zu sehr angefüllt werden, es mufs wo möglich ⅙ leerer Raum bleiben, um das Uebersteigen zu vermeiden. Man destillirt etwas lebhaft, so lange das zugleich übergehende Wasser mit Oeltheilen beladen erscheint. (Die Blase mufs hier mehr hoch als weit seyn, damit die zum Theil schwieriger als Wasser destillirenden Oele besser mit übergetrieben werden.) Gegen Ende ist bei manchen Destillationen öfters nachzusehen, ob das Uebergehende nicht brenzlich ist. Die Abkühlung mufs sehr gut unterhalten werden, so dafs das Destillat immer kalt erscheint, weil sonst bedeutender Verlust Statt hat. Sehr zweckmäfsig für die Bereitung der meisten leichten ätherischen Oele ist die Destillation durch *Dampf*. Die im Wasserbad befindliche Blase hat einen 2ten siebförmig durchlöcherten Boden, auf welchen die zerkleinerten Ingredienzen trocken kommen. Man leitet aus dem Wasserbad mittelst einer gekrümmten Röhre Dampf *unter* den siebförmigen Boden (die Blase darf kein Wasser enthalten). Die Substanzen werden so sehr schnell von ihrem ätherischen Oel befreit, und man erhält in der Regel mehr und reineres als auf die gewöhnliche Art. (Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 11. S. 174 u. 291, ferner Bd. 17. S. 161. Siehe auch die Kupfertafel Fig. 12. B. C.) Bei leichtern ätherischen Oelen legt man eine sogenannte *Florentiner-Flasche* vor. Diese hat zur Seite unten eine wie ein S aufwärts gekrümmte Röhre, aus welcher aus der gefüllten Flasche das überdestillirende Wasser abfliefst, während das specifisch leichtere Oel den obern Raum der Flasche einnimmt. *Peez* verbindet die *Flor.* Flasche mit einer *Welterschen* Sicherheitsröhre (Rep. für die Pharmacie Bd. 14. S. 481). Anstatt der *Welterschen* Röhre kann die Flasche mit einem Heber luftdicht verbunden werden, dessen einer Schenkel in die obere Oeffnung derselben, der andere in den Hals einer kleinen 2—3" hohen Flasche reicht, die durch einen kleinen Heber mit einer 2ten in Verbindung steht; die beiden Schenkel des 2ten Hebers reichen auf den Boden der Flaschen, die letzte füllt man halb mit Wasser. Die Luft kann durch das Wasser entweichen und zutreten. Das Oel wird mit einem Löffelchen oder mit dem Scheidetrichter, einer Spritze, einem Heber, Baumwolle, die als Heber dient u.s.w. abgenommen. — Bei schwerern ätherischen Oelen, welche in Wasser zu Boden sinken, mufs die Destillation etwas lebhafter betrieben werden als bei den leichtern, weil sie weniger flüchtig sind, die Substanz wird nicht so leicht von dem Oel befreit, man mufs daher, wenn ungefähr ¼ bis ⅓ des angewendeten Wassers übergezogen ist, dieses von dem Oel ab in die Blase zurückschütten und die Operation so oft wiederholen, bis kein Oel sich von dem Wasser mehr scheidet; hat die Blase einen Tubulus, so kann das Destillat durch denselben zurückgegossen werden, ohne die Feuerung zu unterbrechen, wodurch die Arbeit sehr beschleunigt wird. Das Oel wird mit dem Scheidetrichter von dem Wasser getrennt; auch kann man das Wasser durch Zusatz von etwas Kochsalz schwerer machen; das Oel erhebt sich dann auf die Ober-

fläche und kann beliebig abgenommen werden. Die ätherischen Oele müssen an dunkeln kühlen Orten in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

§. 425. Die *destillirten Wässer (aquae destillatae)* sind (aufser dem durch einfache Destillation gereinigten Wasser §. 422) Lösungen ätherischer Oele in Wasser, oder wässerigem Weingeist. Sie werden, wie die destillirten Oele, durch Uebergiefsen einer geruchreichen Substanz mit Wasser oder Durchstreichenlassen von Wasserdampf, ferner durch Uebergiefsen mit wässerigem Weingeist und Destilliren in der Blase (oder Retorte) erhalten. Man setzt aber der aromatischen Substanz hinreichend Flüssigkeit zu, oder destillirt überhaupt hinreichend lange, so dafs sich kein Oel abscheidet. Man hat *einfache destillirte Wässer (aquae destillatae simplices)*, wenn nur eine Substanz mit Wasser destillirt wird, und *zusammengesetzte destillirte Wässer (aq. destillatae compositae)*, wenn mehrere aromatische Stoffe zusammen mit Wasser destillirt werden. Wird anstatt Wasser wässeriger Weingeist oder Wein genommen, so erhält man die *geistigen* oder *weinigten destillirten Wässer (aq. dest. spirituosae* vel *vinosae)*. Wenn die destillirten Wässer wiederholt über frische Substanzen abdestillirt werden, um sie mehr mit ätherischem Oel zu beladen, so wird diese Operation das *Cohobiren*, die Produkte *cohobirte Wässer (aquae cohobatae)* genannt. — Wirksame destillirte Wässer können nur geruchreiche organische Substanzen liefern.

Die Destillation wird wie bei den ätherischen Oelen, jedoch etwas *langsamer*, betrieben. Die Dämpfe müssen im Kühlapparat vollständig erkalten, bei übereilter Destillation, wo die Wässer warm in die Vorlage gehen, verderben die mit blofsem Wasser bereiteten leicht, werden zähe u. s. w. Das Verhältnifs der Flüssigkeit zu der Substanz und wieviel abdestillirt werden mufs, wird in den Dispensatorien vorgeschrieben. Vertheilt man beim Destilliren das Wasser in mehrere Flaschen, so mufs es vor dem Aufbewahren gemischt werden, und wenn sich jetzt noch etwas Oel absondern sollte, so wird es abgenommen.

Die Güte der destillirten Wässer besteht darin, dafs sie farblos, helle und dünnflüssig sind; ferner den Geschmack und Geruch der aromatischen Substanzen, woraus sie bereitet sind, in hohem Grade rein besitzen, — nicht brenzlich riechen. Anfangs haben sie zwar meistens, wenn sie auf die gewöhnliche Art bereitet werden, einen unangenehmen Beigeruch (Feuergeruch, Blasengeruch), dieser verliert sich aber, wenn sie einige Zeit *leicht bedeckt* an einem kühlen dunkeln Orte (dem Aquarium) stehen (sie gleich anfangs fest zu verschliefsen, ist bei vielen destillirten Wässern nicht gut; die aus dem Wasserbad bereiteten riechen in der Regel sogleich rein. Indessen verderben die mit blofsem Wasser bereiteten doch mit der Zeit, werden schleimig, wie *Hollunder-, Salbei-Wasser* u. s w., besonders wenn sie warm destillirt wurden. Vorzüglich befördert ihr Verderben Wärme, Licht und Luft. Mehrere, wie *Lindenblüthe-, Lilien-, Löffelkraut-Wasser* u. a., halten sich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit, und können darum nie lange vorräthig gehalten werden. (Destillirt man solche wenig haltbare Wässer nochmals für sich vorsichtig, so halten sie sich

länger.) Andere, die sich länger halten, wie *Rosenwasser* u. s. w., veredeln ihren Geruch mit der Zeit.

Man kann die ätherischen Wässer auch durch bloſses Mischen eines ätherischen Oels mit reinem (destillirtem) Wasser bereiten: z. B. Zimmetwasser. — Sie haben das Gute, daſs sie immer gleich sind, halten sich aber nicht lange. — Die Methode von *Sasse* (Repert. für die Pharm. Bd. IV. S. 304), Wasser mit Zusatz von wenig Weingeist über ätherische Substanzen zu cohobiren, das nur so lange destillirt wird, bis das Uebergehende trüb erscheint, und von diesem ätherischen Weingeist eine geringe Menge zu reinem Wasser setzen, liefert zwar ein vortrefflich riechendes Produkt, allein diese Wässer halten sich nicht, indem der Weingeist sich bald in Essig umwandelt, daher sie nicht mit Wasser gemischt vorräthig gehalten werden dürfen. Ueberhaupt sollen auch hier keine Abweichungen von den gesetzlichen Vorschriften gestattet werden.

Auſserdem daſs man durch Dampf destillirt, welches doch bei einigen Substanzen, z. B. *Rosen, bitteren Mandeln* u. s. w., nicht angeht, kann man, um das Brandigwerden der destillirten Wässer zu verhüten und dennoch schnell zu destilliren, das S. 147 beschriebene Bad von salzsaurem Kalk anwenden. Man lasse sich ein in die Blase passendes cylindrisches Gefäſs von Zinn u. s. w. verfertigen, in welches die Substanz mit ihrer Flüssigkeit kommt, in die Blase schütte man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Kalk, und destillire auf die gewöhnliche Art. Die Hitze ist so hinreichend, die Flüssigkeit zum Kochen und Destilliren zu bringen, ohne daſs sie anbrennen kann. Bei Bereitung der ätherischen Oele ist dieses Bad ebenfalls sehr vortheilhaft.

Die geistigen destillirten Wässer werden mit Wein oder Weingeist und Wasser auf gleiche Art bereitet.

§. 426. Wenn aromatische Substanzen mit Weingeist, oder Wasser und Weingeist destillirt werden, worin die Menge des letzteren die des ersteren übertrifft, so heiſst das Produkt *abgezogener Geist, aromatischer Weingeist* (*spiritus abstractus* vel *aromaticus*). Man hat ebenfalls *einfache* und *zusammengesetzte aromatische Geister* (*spirit. arom. simplices* et *compositi*). Die Bereitung ist wie bei den destillirten Wässern.

Die Destillation erfordert natürlich weniger Hitze. Werden so viele trockne Substanzen verschrieben, daſs beim Destilliren ein Anbrennen zu befürchten ist, so muſs im Verhältniſs etwas Wasser zugesetzt werden. Besser ist es aber, die Spiritus im Wasserbad zu destilliren. — Die aromatischen Spiritus lassen sich auch leicht durch bloſses Vermischen ätherischer Oele mit rectificirtem Weingeist bereiten.

Sie müssen klar seyn, den specifischen Geruch der Substanzen, woraus sie bereitet sind, in hohem Grade besitzen und das gehörige durch das Aräometer zu bestimmende specifische Gewicht haben. An einem kühlen Orte, in wohlverschlossenen Gefäſsen aufbewahrt, halten sie sich lange und veredeln sich mit der Zeit. —

*Operationen, welche Mischungen und Scheidungen des zweiten Grades bezwecken.*

§. 427. Die Arbeiten, wobei *Mischungen* und *Scheidungen* des *zweiten Grades* (*chemische Gemische, Einun-*

*gen* und *Zerlegungen*) erfolgen, setzen vorzüglich *specielle* chemische Kenntnisse voraus, es läfst sich darum nicht Vieles im Allgemeinen darüber angeben. Viele Arbeiten der Art sind den bereits abgehandelten zum Theil gleich, auch werden meistens dieselben Geräthschaften angewendet. Was sich von diesen Operationen im Allgemeinen sagen läfst, soll kurz erörtert werden.

§. 428. Die Auflösung (*dissolutio*) auf nassem Wege (§. 53) findet vorzüglich bei der Salzbildung Statt, indem sich 2 oder mehrere entgegengesetzte Stoffe (Säuren und Basen) vereinigen, wodurch ihre gegenseitigen Eigenschaften mehr oder weniger ausgeglichen (*neutralisirt*) werden (S. 39). Die Operation ist einfach, der Lösung (S. 147 u. 148) ähnlich. Die Körper durchdringen sich entweder sogleich bei der blossen Berührung in gewöhnlicher Temperatur (*Säuren* und *Alkalien*); sind aber die festen Körper (z. B. *Erden*) schweraufloslich, so wird die Auflösung durch Wärme unterstützt. Bei der Auflösung findet meistens auch Zerlegung statt. Entweder mufs der aufzulösende Körper einen Bestandtheil von dem zusammengesetzten Menstruum (oder Wasser) aufnehmen, um mit demselben in Verbindung treten zu können, oder das Auflösungsmittel trennt einen Bestandtheil von dem aufzulösenden Körper. Sind die ausgeschiedenen Körper Luft- oder Gasarten, so entwickeln sie sich als Blasen und steigen in der Flüssigkeit auf, welches man das *Aufbrausen* (*effervescentia*) nennt (Wasserstoffgas, Kohlensäure). — Bei der Auflösung ist zu bemerken, dafs sie in Gefäfsen veranstaltet wird, welche nicht angegriffen werden; am besten in Glas, Porcellan, Steingut u. s. w. Das Auflösungsmittel mufs gehörig verdünnt seyn, die aufzulösenden Körper müssen zerkleinert in kleinen Mengen zugesetzt werden, vorzüglich wenn Aufbrausen dabei entsteht; die Gefäfse müssen hinreichend geräumig seyn, damit das Uebersteigen vermieden wird.

§. 429. Die *Sublimation* (§. 420) wird in der Pharmacie meistens bei Mischungen und Scheidungen des zweiten Grades angewendet. Sie bezweckt entweder eine Trennung flüchtiger Stoffe von feuerbeständigen, oder Vereinigung mehrerer flüchtigen Stoffe durch Wärme, oft auch beides. Die flüchtigen festen Produkte oder Edukte heifsen *Sublimate*. Bilden sie lockere zarte Anflüge, so nannte man sie sonst auch *Blumen* (*flores*).

Die Sublimation wird bei sehr flüchtigen Substanzen oder bei solchen, wo zugleich tropfbare Flüssigkeiten mit übergehen, wie die Destillation, in Retorten mit Vorlagen veranstaltet (*kohlensaures Ammoniak*). Die Retorte wird tief in das Sandbad gelegt und mit der Vorlage luftdicht verbunden, der Hals der Retorte und Vorlage mufs weit seyn, auch kann man einen Vorstofs anbringen. Um die Luft zum Theil zu entfernen, bringt man eine feine Röhre zwischen die Fugen, durch welche die sich in der Wärme ausdehnende Luft entweicht. Später wird die Oeffnung verstopft. Die Vorlage mufs bei sehr flüchtigen Substanzen mit kaltem Wasser oder Schnee möglichst kalt erhalten werden. Bei weniger flüchtigen Substanzen, von welchen zugleich Feuchtigkeit entfernt werden soll, wird die Vorlage unlutirt angelegt (*Sublimatbereitung*).

Wenig flüchtige Substanzen, die keine Feuchtigkeit entwickeln, sublimirt man in Kolben oder auch in gewöhnlichen Medicingläsern. Die Feuerung mufs aufangs sehr gelind seyn, und nur allmählig bis zum Sublimiren verstärkt werden. Die Kolben werden bis an den Hals mit Sand umgeben. So wie die Sublimation beginnt, wird ein Theil vorsichtig entfernt, damit der Sublimat sich am obern Raum des Gefäfses anlegen kann. Bei Gefässen mit enger Oeffnung mufs von Zeit zu Zeit nachgesehen werden, ob der Sublimat die Oeffnung nicht verstopft, und derselbe behutsam abgestossen werden. Man fährt mit der bis zuletzt zum Glühen der Kapelle gesteigerten Feuerung fort, so lange noch etwas aufsublimirt. — Um den derben Sublimat (z. B. bei *Merc. dulcis*) leicht vom Glase abzulösen, nimmt man das Gefäfs noch heifs aus der Kapelle und schlägt einen nassen Lappen um den Theil desselben, wo das Sublimat anliegt: das Glas zersplittert und läfst sich so leicht vom Sublimat trennen. (Die übrigen Cautelen werden bei den einzelnen Arbeiten angezeigt.)

§. 430. Auch die *Destillation* (§. 420) wird häufig bei *Einungen* und *Zerlegungen* angewendet. Gewöhnlich geschieht sie in Retorten. Aufser den gläsernen bedient man sich auch irdener oder metallener (eiserner) Retorten. Die Arbeit ist, was die Feuerung u. s. w. betrifft, die nämliche wie S. 175.

Wenn trockene (organische) Substanzen in Retorten u. s. w. erhitzt werden, und es bilden sich dabei tropfbare Flüssigkeiten, so nennt man diese Operation *trockene Destillation*. — Oft entwickeln sich bei der Destillation Luftarten, welche, mit tropfbaren Flüssigkeiten verbunden, verdichtet werden müssen. Hiezu dient am zweckmäfsigsten der *Woulfische Apparat*. Dieser besteht aus mehreren Flaschen, welche durch heberförmig gebogene Röhren mit einander verbunden sind. Die Flaschen haben oben 2 oder 3 kurze Hälse: in den einen wird der kürzere Schenkel eines gläsernen Hebers luftdicht eingepafst, so dafs er nur 1" in die Flasche reicht, während der längere Schenkel bis auf den Boden einer zweiten Flasche geht, welche auf gleiche Art mit einer dritten in Verbindung gesetzt wird u. s. f. Die erste Flasche verbindet man mit der Retorte durch eine knieförmig gebogene Röhre, oder sie hat nur eine Oeffnung oben, und die zweite zur Seite, welche den Hals der Retorte aufnimmt; diese Flasche dient der Retorte als Vorlage und bleibt leer, die übrigen werden zum Theil mit Wasser u. s. w. angefüllt. Entwickeln sich nun aus der Retorte Gasarten, so müssen diese durch die Flüssigkeit der Flaschen streichen und werden davon, wenn sie damit verbindbar sind, absorbirt. Hört aber die Gasentwickelung auf, und die Gefäfse erkalten, so entsteht dadurch, und dafs die Flüssigkeiten fortwährend das eingeschlossene Gas einsaugen, ein luftverdünnter Raum, wo durch einseitigen Druck der Atmosphäre S. 30 ff. alle Flüssigkeiten in die erste Flasche und selbst in die Retorte steigen könnten. Dieses zu verhindern wird in die dritte Oeffnung der Flaschen eine wenigstens 2' lange feine Glasröhre (*Haarröhrchen*), die fast bis auf den Boden der Flasche reicht, gekittet; oder man bringt bei zweihalsigen Flaschen eine anfangs aufwärts, dann abwärts gehende, da sich in eine Kugel erweiternde, unten wiederum in eine aufwärts gekrümmte sich verengende, endlich in einen Trichter sich endigende Röhre (*Weltersche Sicherheitsröhre*) an dem horizontalen Theil der Verbindungsröhren an, in welche etwas Flüssigkeit gegossen wird. Entsteht ein luftverdünnter Raum, so dringt die Luft durch das Haarröhrchen oder durch die Weltersche Röhre, indem sie die Flüssigkeit in die Kugel drückt, welche aber nur zum Theil damit angefüllt werden darf, und dann durch dieselbe strömt, wodurch in beiden Fällen das Gleich-

gewicht schnell wieder hergestellt wird. (Bei übereilter Gasentwickelung würde die Luft die Flüssigkeit in den Trichter der Welterschen Röhre treiben und dort entweichen, wodurch das mögliche Zersprengen der Flasche gesichert ist.) Eine Vereinfachung der Welterschen Röhre von *W.* in Meilsen und *Buchner* siehe im Repert. f. die Pharm. Bd. XXII. S. 243. Verbesserung des Woulfischen Apparates von *Taddei* s. Magaz. f. Pharm. Bd. 10 S. 362; ferner von *Pleischl* in *Buchner's* Repert. Bd. 21 S. 455. und Bd. 22. S. 243, so wie Mag. für Pharm. Bd. 14. S. 391.

Zum pharmaceutischen Gebrauche bedarf man indessen keines so complicirten Apparates. Man verbinde die S. 175 beschriebene tubulirte, mit einer gebogenen Röhre versehene Vorlage mit einer Retorte und setze eine mit Wasser u. s. w. zum Theil gefüllte Flasche unter das äufsere Ende der Röhre. Der innere Schenkel darf hier nicht ganz auf den Boden der Vorlage reichen, sondern mufs nach der Menge der zugleich übergehenden tropfbaren Flüssigkeit 1 bis 2'' davon abstehen. Selten hat man mehr als eine Flasche nöthig, wenn diese geräumig und hoch genug ist. Sollte man eine zweite Flasche brauchen, so kann sie leicht durch einen Heber, welcher mit seinem kürzern Schenkel in die erstere gekittet wird, damit verbunden werden, ohne eine zweihalsige Flasche zu bedürfen. Hiezu braucht man dicke Propfer von gutem Kork, der aber nicht immer von bester Beschaffenheit zu haben ist. *Payen* theilte eine Methode mit, luftdichte Korkstöpsel von grofsem Durchmesser zu verfertigen (vgl. Mag. für Pharm. Bd 11. S. 51). Die Vorlage dient hier zugleich als Sicherheitsröhre; denn, wird gegen Ende die Flüssigkeit durch den einseitigen Druck der Atmosphäre zurückgetrieben, so sammelt sie sich in der Vorlage, entwickelt sich wieder Gas, so geht die Flüssigkeit wieder in die Flasche und absorbirt dasselbe. Man arbeitet so mit aller Sicherheit ganz einfach, kann jeden Augenblick die Produkte abnehmen, und erkennt das Ende der Operation. (Einen dem Woulfischen Apparate ähnlichen hat schon *Glauber*, dessen *furni novi philosophici*, Prag 1700, angewendet.)

*Hare's Zellen-Apparat* (Repert. für die Pharm. Bd IX. S. 342. und *Buchner* a. a. O. S. 312) besteht aus mehreren ineinandergestellten Trögen von Glas, Steingut u. s. w., welche Zwischenräume lassen, die zum Theil mit Wasser u. s. w. angefüllt werden. Ein aufzukittender Deckel, der herablaufende Wände hat, welche in die Flüssigkeit tauchen, ohne jedoch ganz auf den Boden zu reichen, schliefst den Apparat, so dafs die äufsere Zelle mit der Atmosphäre in Verbindung bleibt; derselbe hat in der Mitte ein Loch, in welches die Entbindungsröhre, Retortenhals u. s. w. gekittet wird. Die Luft mufs immer von einer Zelle in die andere durch die Flüssigkeit steigen, indem sie dieselbe in die Höhe drückt, und wird so schnell absorbirt. (Eine Verbesserung dieses Apparats hat *Pleischl*, Rep. f. d. Pharm. Bd. 15. S. 45, vorgeschlagen.)

*Liebig's Röhren-Apparat* ist noch einfacher. Er besteht aus einer 2schenkeligen Glasröhre, deren beide Schenkel in einen spitzen und stumpfen Winkel gebogen sind, so dafs sie fast parallel stehen. Der mittlere Theil ist erweitert, etwa 1½'' im Lichten haltend, und ziemlich lang. Beim Gebrauch wird die Röhre etwas geneigt, die 2 Schenkel aufwärts gerichtet, der Schenkel des *niedrigsten* Theils mit dem Entwickelungsgefäfs in Verbindung gesetzt, zwischen welchem noch eine mit Chlorcalcium gefüllte horizontale Glasröhre seyn kann, zum Austrocknen der Gasarten, wenn es nöthig ist; nachdem die absorbirende Flüssigkeit in die Röhre gefüllt ist, verbindet man den äufsern Schenkel mittelst einer Woulfischen Röhre, deren mittlerer Theil ebenfalls steigt, mit einer Woulfischen Flasche, und, wenn es nöthig ist, auf ähnliche Art noch mit einer 2ten. Das Gas ist nun genöthigt durch die ganze Flüssigkeit der Länge nach zu strömen, wodurch eine beständig rotirende Bewegung entsteht, und demselben immer neue Oberflächen der Flüssigkeit dargeboten werden. Die Absorption erfolgt so überaus schnell und vollständig, bis zur vollkommenen Sättigung der Flüssigkeit. Was etwa fortgerissen wird, sammelt sich in den schief aufwärts gerichteten Theilen der Röhren und fliefst immer wieder zurück. (Vergl. Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 191 mit der Abbildung,

und Fig. 17 der Kupfertafel.) Eine einfachere, für den Pharmaceuten in der Regel genügendere Vorrichtung siehe Fig. 18 der Kupfertafel.

§. 431. Wenn bleibend expansible Flüssigkeiten durch Zerlegung (oder Verbindung) ausgeschieden (oder erzeugt) werden, und diese werden als solche in schicklichen Vorrichtungen aufgefangen, so ist diese Operation die *Gas-* oder *Luft-Bereitung, Gasentwickelung,* der hiezu eingerichtete Apparat heifst der *pneumatische Apparat.* Die Theile desselben sind: die *Entwickelungsflaschen* und *Röhren,* die *pneumatische Wanne* und die Gefäfse zum Auffangen der Gasarten.

Die Entwickelungs-Flaschen sind den zweihalsigen Woulfischen ähnlich, auch dienen Retorten, besonders tubulirte und andere Gefäfse zur Gasentwickelung. Die Entwickelungsröhren sind S-förmig gebogene Röhren, welche mit den Flaschen u. s. w. luftdicht verbunden werden. Die pneumatische Wanne ist ein oben offener Behälter mit Wasser, Quecksilber oder Oel u. s. w. angefüllt, er enthält etwa ½″ unter der Oberfläche der Flüssigkeit auf einer Seite ein horizontal liegendes Brettchen (das *Gesimse*), welches eta ⅓ des Raums der Wanne einnimmt und mit mehreren nach unten sich trichterförmig erweiternden Löchern (oder auch Einschnitten) versehen ist. Zum Auffangen der Gasarten dienen Glasglocken, Cylinder und allerhand Flaschen, welche mit Flüssigkeit gefüllt, mit nach unten gerichteter Oeffnung auf das Gesimse gesetzt, oder in die Einschnitte befestiget werden. — Wird Gas auf irgend eine Weise aus dem Entbindungsgefäfse entwickelt, so entweicht es durch die Röhre; man bringt daher das aufwärts gekrümmte Ende derselben unter das Gesimse, in ein Loch, worauf die Glocke u. s. w. steht, oder unmittelbar unter die Mündung des Gefäfses. Die entwickelte Luft steigt in dem Gefäfs auf, und verdrängt die specifisch schwerere tropfbare Flüssigkeit. Die Flaschen werden verstopft und mit der Mündung unter Wasser u. s. w. getaucht, aufbewahrt. — Anstatt der pneumatischen Wanne kann häufig jedes Gefäfs mit Wasser, Schüssel, Kübel u. s. w. benutzt werden. — Diese Operation kommt selten in Apotheken vor.

§. 432. *Niederschlagung, Fällung, Präcipitation (praecipitatio)* nennt man den Procefs, wenn aus einer Flüssigkeit durch Abkühlen, Aussetzen an die Luft, oder durch Zusatz einer andern Flüssigkeit (oder eines festen Körpers), sich ein Körper in fester Form, meistens ohne regelmäfsige Gestaltung (als Pulver) sogleich oder in kurzer Zeit ausscheidet. — Derjenige Körper, welcher die Fällung bewirkt, heifst *Fällungsmittel (praecipitans),* der ausgeschiedene Körper *Niederschlag (praecipitatum, magisterium,* — schwimmt er auf der Flüssigkeit, so wird er auch *Rahm* [*cremor*] genannt). Der Niederschlag ist entweder *Educt,* wenn das Fällungsmittel sich mit einem Theil der zu fällenden Verbindung zu einer Flüssigkeit verbindet, und der andere Theil sich fest ausscheidet (Kali und schwefelsaure Magnesia-Lösung), oder *Product,* wenn das Fällungsmittel oder ein Theil desselben sich mit einem Theil der zu fällenden Verbindung zu einem festen Körper vereiniget (essigsaure Bleioxyd-Lösung und Schwefelsäure; kohlensaures Kali und schwefelsaure Magnesia). Manche Körper fallen aus ihren Lösungen nieder, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. — *von selbst erfolgende Niederschlagung (praecipi-*

*tatio spontanea*). — Entweder entweicht das Lösungsmittel oder es tritt aus der Luft das Fällungsmittel hinzu. (Kohlensaurer Kalk in kohlensaurem Wasser gelöst; Kalkwasser; Lösungen von Metalloxydulsalzen.)

(Zuweilen wird alles niedergeschlagen. — Schwefelsaure Magnesialösung und Barytwasser, schwefelsaures Silberoxyd und salzsaurer Baryt.)

Bei der gewöhnlichen Präcipitation hat man folgendes zu bemerken: Sowohl die Flüssigkeit, welche gefällt werden soll, als das flüssige Fällungsmittel müssen völlig klar seyn, sie müssen also nöthigen Falls filtrirt werden. Die Gefäfse zum Fällen müssen cylindrisch, mehr hoch als weit und hinreichend geräumig seyn, so dafs sie von der zu fällenden Flüssigkeit höchstens bis ¾ oder weniger angefüllt werden. (Die S. 136 beschriebenen, mit Seitenöffnungen versehenen Decantirgefäfse sind sehr zweckmäfsig.) Im Grofsen bedient man sich hölzerner, im Kleinen Gefäfse von Glas, Porcellan, Steinzeug, oder gebrannter Erde. — Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit müssen gehörig verdünnt seyn, damit der Niederschlag möglichst fein zertheilt und locker ausfalle, auch keine Salztheile, welche gelöst bleiben sollen, heraus krystallisiren. Zu weit darf aber die Verdünnung nicht getrieben werden, besonders bei solchen Substanzen, welche in der Flüssigkeit etwas löslich sind. — Das Präcipitans mufs in kleinen Portionen nach und nach unter fleifsigem Rühren der Auflösung zugesetzt werden, um die Berührungspunkte möglichst zu vermehren, und das Ueberlaufen beim Aufbrausen zu vermeiden. — Es werden von Zeit zu Zeit Proben der zu fällenden Flüssigkeit filtrirt oder hell abgegossen und mit dem Präcipitans versetzt, um zu sehen, ob noch Fällung entstehe, damit von letzterm nicht zu viel genommen werde. Man läfst den Präcipitat absetzen, decantirt die helle Flüssigkeit, süfst ihn anfangs im Gefäfse, dann auf dem Filter (gewöhnlich mit reinem destillirtem Wasser) wohl aus. (Ueber verschiedene Vorrichtungen zum Aussüssen s. S. 133 — 134. — Um kleine Mengen auf dem Filter auszusüfsen, ist das *Spritzglas* sehr zweckmäfsig. Es kann ein gewöhnliches Medicinglas seyn, welches ⅔ mit Wasser angefüllt wird. Man verschliefst es mit einem durchbohrten Kork, der eine dünne in ein Haarröhrchen ausgezogene Glasröhre, die fast auf den Boden reicht, enthält. Bläst man Luft in das Glas durch die Röhre, so spritzt hernach Wasser in einem feinen Strahl heraus, welchen man gegen die Seite des Filters richtet und so auswäscht.) Hierauf trocknet man den Präcipitat an freier Luft, oder nach der Natur desselben in gelinder Wärme. Die meisten Präcipitate sintern, wenn sie lange in der Flüssigkeit verbreitet sind, bald mehr oder weniger zusammen und nehmen zum Theil eine krystallinische Textur an; hierdurch verlieren sie ihre zarte lockere Beschaffenheit und werden öfter unansehnlich. Auch in medicinischer Hinsicht erleiden sie hiebei oft eine Veränderung, daher es vorzüglich wichtig ist, die Präcipitate *so bald als möglich* von der Flüssigkeit zu befreien. — Das Trocknen des Präcipitats kann man sehr befördern, wenn man ihn wiederholt in vielfach gelegtes Löschpapier schlägt, und dieses so oft mit frischem trockenem vertauscht, als es Feuchtigkeit anzieht; oder man breitet den nassen Präcipitat (mit dem Filter) auf flache Schüsseln, welche von grober Erde gebrannt und unglasirt, also ziemlich poröse sind, oder auf ein grofses 2—3″ dickes Stück trockener weifser Kreide, deren eine Fläche glatt geschabt ist. Die Präcipitate trocknen so sehr schnell, und erhalten eine vorzüglich schöne lockere Beschaffenheit (z. B. *Sulphur auratum*, *Kermes minerale* u. a.). Auch gewöhnliche recht poröse trockene Backsteine leisten ähnliche Dienste.

§. 433. Die *Metallpräcipitation* unterscheidet sich von der abgehandelten, dafs die sich niederschlagenden Metalle meistens in zusammenhängenden oft geregelten Gestalten sich ausscheiden; sie wird auf nassem und auf trockenem Wege veranstaltet. — Bei der Metallniederschlagung auf nassem

Wege wird in die Lösung eines Metallsalzes ein anderes Metall gebracht, wo sich dieses oxydirt und auflöst, während das andere meistens in schönen Dendriten (Metallbäumen) sich ausscheidet (Zink in Bleisolution; Kupfer in Silbersolution). — Wird selten in der Pharmacie angewendet. — Die Niederschlagung auf trockenem Wege geschieht, indem ein Metallgemisch (Schwefelmetall) geschmolzen, und ein mit dem Bindungsmittel verwandter Körper zugesetzt wird, wodurch das Metall sich ausscheidet (Schwefelspiesglanz und Eisen).

§. 434. *Gerinnung* (*coagulatio*) ist auch eine Art Fällung, welche entweder durch bloſses Erhitzen (wie bei *eiweiſshaltigen* Flüssigkeiten, siehe *Klären* S. 134), oder durch Zusatz eines andern (sauren oder zusammenziehenden) Körpers bewirkt wird (z. B. bei der *Milch*). Die sich ausscheidende Substanz erscheint in weichen elastischzähen Flocken. Hierauf beruht die Bereitung der *Molken* (*Serum lactis*).

Die Stoffe, welche das Gerinnen bei der Molkenbereitung bewirken, werden vorgeschrieben; man bringt sie zu der erhitzten Milch, seiht den Käse ab und klärt die Molken, wenn es vorgeschrieben ist.

§. 435. *Verwittern* (*dilapsio*) nennt man das Zerfallen eines festen cohärenten Körpers — eines Salzes — zu einem Pulver an trockener warmer Luft. — Man läſst das zerfallende Salz (schwefelsaures oder kohlensaures Natron u. s. w.) so lange an trokkener warmer Luft liegen, bis es sein Krystallwasser verloren hat und gänzlich in ein zartes Pulver zerfallen ist.

§. 436. Sollen Salze, welche viel Krystallwasser enthalten und es bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme nicht fahren lassen, davon befreit werden, so müssen sie erhitzt werden. Dieses nennt man *Verkalken* (*calcinatio*) oder *Brennen* (*ustio* — andere Bedeutung dieser Ausdrücke). Die Salze werden so lange, gewöhnlich in einem Tiegel u. s. w. erhitzt, bis sie bei nach und nach verstärktem Feuer nichts mehr verlieren. Anfangs zerflieſsen sie in ihrem Krystallwasser (S. 148), dann werden sie wieder trocken, wobei sie gewöhnlich aufschwellen und eine lockere schwammige Masse bilden (*Alaun*, *Borax*): sie müssen jetzt vom Feuer entfernt werden. Wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, dann schmelzen sie oft aufs Neue oder werden zerlegt.

Wenn das Salz beim Erhitzen mit einem knisternden Geräusch zerspringt, indem das zwischen seinen Lamellen eingeschlossene Wasser sich in Dampf verwandelt, und die Krystalle zersprengt, so heiſst dieses *Verprasselung* (*decrepitatio*) — Kochsalz.

§. 437. *Glühung* (*incandescentia*) gibt der Name zu erkennen (die verschiedenen Grade derselben s. S. 102). Man wendet sie an, um flüchtige Körper von feuerbeständigen zu trennen (z. B. die Kohlensäure von Kalk oder Magnesia), wo sie auch *Calciniren* oder *Brennen* genannt wird; oder um flüchtige mit feuerbeständigen zu vereinigen (Schwefel mit Kalk); theils auch um einige harte feuerbeständige Körper mürbe, zerreib-

licher zu machen. In diesem Falle werden die glühenden Körper gewöhnlich in kaltem Wasser abgelöscht (Schwerspath, Galmei).

Die Cämentation (*caementatio*) ist eine Glühung gewöhnlich von Metallgemischen mit einem Pulver (*Cämentirpulver*), welche schichtweise in eine Büchse (*Cämentirbüchse*) gefüllt werden, wodurch bald eine Mischung, bald Scheidung oder beides bezweckt wird. In der Apotheke wird sie kaum angewendet.

§. 438. Das *Schmelzen* (*fusio*) dient auch häufig, um Mischungen und Scheidungen des zweiten Grades zu bewirken (die verschiedene Benennung des Schmelzens nach dem Temperaturgrade siehe S. 92).

Die Gefäfse, deren man sich zum Schmelzen bedient, sind nach der Natur der Stoffe und der nöthigen Wärme sehr verschieden. Bei geringem Wärmegrade dienen Kessel, Pfannen u. s. w.; bei der Glühhitze benutzt man die *Schmelz-Tiegel* (*tigilla, crucibula*). Die Tiegel sind oben offene dreiseitige oder runde, mit einem Ausgufs versehene, nach unten conisch zulaufende Gefäfse, deren Boden nach aufsen meistens flach ist, damit sie fest stehen und innen ausgehöhlt Man hat irdene *hessische Schmelztiegel*, welche sehr dauerhaft von einer fast unschmelzbaren groben Thonart gebrannt sind (die Tiegel, welche *Deguex* zu Mouchy verfertigt, sind so feuerfest, dafs selbst Eisen darin geschmolzen werden kann, ohne dafs sie leiden); ferner *Ypser* oder *Passauer* Tiegel, die aus unreinem Graphit und Thon verfertigt sind; auch Tiegel von Porcellan (Reaumursches Porcellan gibt ebenfalls haltbare Tiegel), Eisen, Silber, Gold und Platin. In der Pharmacie bedient man sich gewöhnlich der Hessischen. Eiserne und silberne sind zu manchen Arbeiten fast unentbehrlich. — Die Tiegel werden auf Unterlagen, ein Stück Ziegel, flaches Schüsselchen von gebrannter Erde u. s. w. gestellt und dem freien Feuer ausgesetzt. Die irdenen müssen langsam erwärmt werden, damit sie nicht reifsen; man umgibt sie mit todten Kohlen und läfst diese allmählig angehen. Zum Herausnehmen der Tiegel aus dem Feuer bedient man sich eiserner Zangen mit langen Stielen.

Die geschmolzene Masse wird entweder auf ein kaltes Blech u. s. w. oder in den *Giefspuckel* oder in die *Form zum Höllenstein* ausgegossen. Der Giefspuckel ist von Metall (Gufseisen, Messing); er hat die Gestalt eines runden Tiegels, nur dafs er mehr gerade kegelförmig und ganz spitz zuläuft; er hat einen breiten und dicken Fufs und zur Seite einen dicken Stiel als Handhabe. — Die Form zum Höllenstein besteht aus 2 Metallplatten von Stahl oder Messing, worauf Rinnen von 3—4" Länge und ungefähr 2''' Weite gegraben sind, welche genau aufeinander passen und so Höhlungen von Federkieldicke bilden. Die Höhlungen öffnen sich auf einer Seite und die zusammengelegten Platten bilden da eine Rinne zum Eingiessen. Die Platten müssen sehr genau gearbeitet seyn, dafs sie überall fest anschliefsen, und gleich dicke hohle Cylinder bilden. Man befestiget sie entweder mit Schrauben, einem Gewinde, oder passenden Ringen: am besten ist es, sie sind mit langen eisernen Stielen, nach Art einer Zange verbunden, wo sie, weil sie erwärmt werden müssen, leicht zu handhaben sind; zum genauern Schliefsen schiebt man einen Ring (oder Klammer) an den Stielen hinauf, welcher sie zusammenhält, oder man drückt die Platten an der den Stielen entgegengesetzten Seite mit einer breiten, mit einem Stiele versehenen wohlpassenden Klammer von Stahl zusammen (s. Fig. 19 der Kupfertafel).

§. 439. Eine der wichtigsten chemischen Operationen ist die *Oxydation* (*oxydatio*), d. i. die Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern, welche ehedem auch *Verkalken* genannt wurde. Sie wird auf die mannichfaltigste Art

bewirkt, setzt genaue specielle chemische Kenntnisse voraus und kann deshalb nicht im Allgemeinen abgehandelt werden. Wird sie auf nassem Wege veranstaltet, so heifst sie auch *Auflösung* (Phosphor in Salpetersäure). Häufig geschieht die Oxydation unter Feuerentwicklung und heifst dann *Verbrennen.* Erfolgt das Verbrennen *sehr lebhaft* mit heftiger Feuerentwicklung und Geräusch oder Knall, so wird es *Verpuffen* (*detonatio*) genannt. Eine Operation, welche in Apotheken vorkommt (Salpeter mit Kohle; Schiefspulver; Schwefelspiesglanz und Salpeter). Das Verpuffen erfordert viele Behutsamkeit. Die Cautelen werden bei den einzelnen Arbeiten angezeigt.

§. 440. Ueber die *Reduction,* d. i. die Befreiung eines Körpers von Sauerstoff (Wiederherstellung der Metalle u. s. w.) kann auch wenig im Allgemeinen angeführt werden. Die Reduction der Metalle auf nassem Wege ist die §. 433 angeführte Fällung der Metalle durch Metalle (vgl. hierüber auch *Fischer* und *Wetzlar* im Mag. f. Pharm. Bd. 20. S. 318 und Bd. 29 S. 96). Die Reduction auf trockenem Wege ist der ebendaselbst beschriebenen Niederschlagung auf trockenem Wege ähnlich. (Die Oxyde werden für sich oder mit Kohle, einem kohlenhaltigen Körper, einem Metall, Wasserstoff u. s. w. in verschlossenen Gefäfsen geglüht. Die Reduction des Quecksilbers heifst *Wiederbelebung* (*revivicatio*).

§. 441. Von der *Gährung* (*fermentatio*), nämlich dem merkwürdigen chemischen Procefs, welchen organische Körper in Verbindung mit Wasser bei einer angemessenen Temperatur, zum Theil auch unter Einflufs der Luft gleichsam von selbst erleiden, kann auch erst im speciellen Theil ausführlich gehandelt werden. Man theilt die Gährung gewöhnlich in die *geistige, saure* und *faule* Gährung ein. In Apotheken wird sie selten angewendet, ausgenommen bei der Essigbereitung. Ihre Kenntnifs, die Bedingungen, unter denen sie erfolgt, ist aber für den Pharmaceuten von Wichtigkeit.

§. 442. Die *Röstung* (*tostio, torrefactio*) ist diejenige Operation, wobei feste Körper einer angemessenen, nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt werden, um eine theilweise Zerlegung zu bewirken; die sich verflüchtigenden Theile werden in die Luft zerstreut, und die zurückbleibenden festen (*gerösteten*) Körper benutzt. — Man wendet das Rösten bei organischen Körpern, auch bei einigen Schwefelmischungen an. Hauptsache ist bei der Röstung eine angemessene gleichförmige Temperatur. Die Gefäfse dazu sind meistens von Eisen; flache Kessel, worin die Substanz ausgebreitet, erhitzt und beständig gerührt wird. Besser sind bei organischen Körpern die Rösttrommeln, hohle geschlossene Cylinder von Eisenblech, welche horizontal über Feuer gelegt und mit einer Kurbel beständig gedreht werden.

§. 443. Die *Verkohlung* (*carbonisatio*) nicht flüchtiger organischer Körper ist eine ähnliche Operation, nur wird stärkere und anhaltendere Hitze gegeben. Man setzt die Körper in, vor dem Luftzutritt verwahrten, Gefäfsen so lange einer anhaltenden Glühhitze aus, bis nichts Flüchtiges mehr ent-

weicht und der Rückstand reine Kohle ist. Die Gefäfse müssen an der vom Feuer abgekehrten Seite eine Oeffnung haben, durch welche die flüchtigen Theile entweichen können; man leitet sie mittelst Röhren in die Luft, unter Wasser oder in Vorlagen. — In letzterem Falle ist die Verkohlung *trockene Destillation* (§. 430).

§. 444. Die *Einäscherung* (*incineratio*) ist die vollständige Verbrennung eines organischen Körpers unter dem Luftzutritt, wenn dabei feuerbeständige verbrannte Theile, *Asche* (*cinis*), zurückbleiben. Diese Operation wurde ehedem häufig in Apotheken angewendet, die erhaltene Asche wurde ausgelaugt, das Gelöste eingediekt, und der Rückstand — das Salz — nach dem Namen der Pflanze benannt (*Sal Absinthii*, *Cardui benedicti* u. s. w.). Wird jetzt kaum mehr vorgenommen.

§. 445. Aufser diesen abgehandelten Operationen gibt es in der Pharmacie noch viele, worüber sich aber nichts im Allgemeinen sagen läfst (wie *Seifenbildung*, *Aetherbildung* u. s. w.). Desgleichen gebraucht man in Apotheken noch viele Geräthschaften, die zum Theil allgemein bekannt sind, wie *Medicingläser*, *Töpfe*, *Schachteln*, *Löffel*, *Spateln*, *Strohkränze*, *Blasebälge* u. s. w., und hier nicht weiter beschrieben werden. — In jeder Apotheke müssen ferner ein gutes Thermometer und die nöthigen Aräometer vorräthig seyn. Die Manipulationen und etwa hier nicht beschriebenen Geräthschaften werden bei den einzelnen chemischen Arbeiten, so weit es nöthig ist, erläutert.

## *Von den Kitten und Beschlägen.*

§. 446. Zu chemischen Arbeiten hat man häufig Luta nöthig, welche nach der Beschaffenheit der Gefäfse, der Natur der zu behandelnden Substanzen, und der Hitze, welche sie aushalten müssen, verschieden sind. Die Kenntnifs der vorzüglichsten ist für den Apotheker wichtig. — Der *Kleister*, welcher aus Stärke bereitet wird, die mit wenig kaltem Wasser zu einem dicken Brei, hierauf unter fleifsigem Rühren mit kochendem Wasser angerührt wird, so dafs eine durchscheinende dicke fast gallertartige Masse entsteht, dient bei vielen Destillationen in der Blase; es werden damit Papierstreifen bestrichen, welche um die Fugen des Helms und der Blase, so wie der Kühlröhre, fest angedrückt werden. (Sind die Theile gut ineinander gefügt und wohl abgedreht, so bedarf es keines Kitts, wie bei *Beindorf's* Destillir-Apparaten.) — *Streifen nafsgemachter Harnblasen* werden mit ihrer innern Seite um die Fugen der Retorte und Vorlage gewunden und mit Bindfaden fest umschnürt. *Kautschukstreifen* geben ebenfalls ein sehr brauchbares Lutum ab, so wie man dasselbe auch mit grofsem Vortheil zum luftdichten Verschliefsen der Flaschen, zum Verbinden mehrerer Glasröhren oder Röhren mit Flaschen, bei Woulfischen und pneumatischen Apparaten, um Beweglichkeit derselben zuzulassen, anwendet. Das Kautschuk wird vorher in heifses Wasser gelegt, dafs es weich wird, dann in angemessene Stücke zerschnitten, fest um die Glastheile gelegt und mit Bindfaden umschnürt; es erhärtet bald und legt sich sehr dicht an das Glas. — Ein gutes Klebmittel bei den meisten Destillationen ist *Mandelkleie*, welche mit Wasser zu einem steifen Teig (fast von Pillenmasse-Consistenz) angeknetet und in die Fugen wohl eingestrichen

wird. Statt dessen können auch gleiche Theile *Roggen-* und *Weizen-Mehl* (*Schwarz-* und *Weifs-Mehl*) mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht werden; oder *Roggenmehl* und *Eier*; desgleichen frisches *Schwarzbrod*. Auch ein Gemenge von *Mehl* mit Wasser zu Brei zerrührt und *Fliefspapier* darunter geknetet, dem noch eben so viel *Töpferthon* zugesetzt wird, ist ein guter Kitt. Bei sehr flüssigen Substanzen legt man noch nasse Blase mit Bindfaden umschnürt darüber. Der *fette Kitt* ist ein steifer Teig aus weifsem Bolus und Leinöl; der gewöhnliche Glaserkitt ist dasselbe. Mit dem Alter wird dieser Kitt besser, er dient bei ätzenden Säuren (Salpetersäure). — Auch *Kalk* und *Leinöl* geben hiezu einen dauerhaften Kitt. — *Gebrannter Gyps* mit Wasser oder Leimwasser zu einem Teig angerührt, ist ebenfalls ein guter Kitt bei ätzenden Substanzen (z. B. Schwefelsäure). — Korkstöpsel müssen zum Verschliefsen der Gefäfse, worin ätzende Säuren sind, in fliefsendes Wachs getaucht werden. — Ein guter Kitt ist auch *ungelöschter Kalk*, welcher zu Pulver zerrieben mit *Eiweifs* oder *frischem Käse (Topfen)* zu einer Salbe angerieben und schnell aufgetragen wird. Dieser Kitt trocknet sehr schnell, und wird überaus hart. Man kann ihn auch auf folgende Art bereiten: frischer Käse wird durch Pressen von seinen Molken befreit und wohl ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft möglichst schnell getrocknet, dann zu Pulver zerrieben, und auf 9 Theile 1 Theil reiner gebrannter Kalk und $\frac{1}{10}$ Kampher zugesetzt, alles aufs Innigste zu einem zarten Pulver zerrieben, und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt. Beim Gebrauch wird etwas davon mit Wasser angerührt und auf die Fugen gestrichen. Dieser Kitt dient auch, um zerbrochene Gefäfse von Porcellan u. s. w. dauerhaft zu kitten. Zu gleichem Zweck dient folgender Kitt: eine Lösung von 1 Theil Mastix in 6 Theilen Alkohol, und 2 Theilen Hausenblase in 16 Theilen Branntwein, worin $\frac{1}{2}$ Theil Gummi-Ammoniac durch Reiben gelöst wird, werden vermischt und warm auf die Fugen gestrichen. — Um Risse auf *erhitzten* Gläsern zu verschliefsen, streue man etwas Aetzkalk darauf, und bestreiche den Theil mit Kieselfeuchtigkeit. Weit vorzüglicher möchte hiezu das von *Fuchs* erfundene in Wasser lösliche Glas (Wasserglas) seyn (vergl. *Kastner's* Archiv für d. gesammte Naturlehre Bd. 5. S. 385, Mag. f. Pharm. Bd. 14. S 335, und den 2ten Theil dieses Handbuchs). — Zu einem feuerfesten Beschlag dient ein Gemenge aus *gemeinem Thon (Lehm)* und *Sand*, welches mit *Kälberhaaren*, *Eisenfeile*, *Salz* u. s. w. versetzt, und mit Wasser, auch Blut angerieben und in dünnen Lagen auf Retorten u. s. w. getragen wird, die man jedesmal abtrocknen läfst, bevor man eine neue Lage aufträgt. — Einen dauerhaften Wasserkitt zum Einkitten des Kühlrohrs u. s. w. bereitet man aus einem Gemenge von 4 Theilen *Ziegelmehl*, 3 Theilen *Pech* und 1 Theil *Wachs* Der Kitt wird flüssig gemacht, *Hanf*, *Streifen Leinwand* u. s. w. eingetaucht, und diese warm in die Fugen gestopft. — Der Eisenkitt besteht aus einem Gemenge von 1 Theil Schwefel, 2 Theilen Salmiak und 16 Theilen Eisenfeile, welches beim Gebrauche mit seinem *gleichen Gewicht* feiner Eisenfeile gemengt, und mit Wasser zu einem Brei angerührt wird. Derselbe wird bei eisernen Geräthschaften angewendet; man streicht ihn in die Fugen, wo er bald sehr fest wird, und sowohl Wasser als Feuer hält.

Bei den einzelnen Arbeiten wird das noch etwa Nöthige über die Kitte erläutert. — In chemischen Handbüchern und Zeitschriften findet man noch viele Vorschriften von Kitten.

§. 447. Die in diesem ersten Theile der praktischen Pharmacie im Allgemeinen beschriebenen Arbeiten enthalten das Wesentlichste sowohl für die *Defectur* als *Receptur*. Ueber letztere läfst sich im Allgemeinen, was das Pharmaceutische betrifft, wenig mehr sagen. — Die Zusammensetzung eines Receptes ist Sache des Arztes. Dafs aber dieselbe genaue und umfassende praktische pharmaceutische Kennt-

nisse erfordert, leidet keinen Zweifel; denn ohne sie können leicht die widersinnigsten Gemische verschrieben werden, oder der Arzt mufs nur Nachbeter der in medicinischen Werken vorgeschriebenen Formeln bleiben, die ihm aber in Ausübung seiner Kunst nur zu häufig hemmend entgegenstehen.

Bei allen pharmaceutischen Arbeiten mufs übrigens die höchste Accuratesse, verbunden mit der gröfsten Reinlichkeit, und überall die pünktlichste Ordnung herrschen. — Ueber diesen Gegenstand, die Abgabe und Taxation der Arzneien handelt ausführlich *Buchner* in seinem Inbegriff der Pharmacie, Einleitung S. 343 — 378.

Die chemischen und andere bei der Receptur vorkommenden Zeichen und Abkürzungen sind am Ende des ersten Bandes in einer Tabelle zusammengestellt.

---

# ZWEITER THEIL

## der practischen Pharmacie,

welcher

*den speciellen chemischen ausmacht.*

§. 448. Es werden in diesem Theil die Stoffe, welche Arzneien sind, oder Theile zu den Arzneimitteln liefern, und die officinellen chemischen Verbindungen derselben, nach ihren physischen und chemischen Eigenschaften beschrieben, ihr Vorkommen und ihre Bereitung gelehrt, dabei beständig vom Bekannten zum Unbekannten fortschreitend, und sich auf die abgehandelten physischen und chemischen Gesetze, so wie die pharmaceutischen Arbeiten im Allgemeinen bezogen. Auf diese Art soll Klarheit mit möglichster Kürze vereint werden.

§. 449. Die Ordnung, in welcher die Metalloide abgehandelt werden sollen, ist nicht systematisch, man hat vorzugsweise diejenigen vorangestellt, deren Verbindungen zur Darstellung der folgenden dienen, oder deren Bekanntschaft in Beziehung auf das Verhalten und die Eigenschaften der folgenden besonders nützlich ist.

§. 450. Der Arsenik steht in seinen chemischen Eigenschaften dem Phosphor näher, als wie jedem andern Körper, dies ist der Grund gewesen, ihn den Metalloiden anzureihen.

§. 451. Manche Chemiker ordnen die einfachen Körper entweder nach der elektrischen Reihe, oder nach der Verwandtschaft, die sie zum Sauerstoff haben; die Systeme, welche man darnach entwickelt, sind wahr für gewisse Bedingungen, allein die Anordnung ändert sich je nach den Umständen, unter welchen die Versuche angestellt werden.

§. 452. Die beste Anordnung würde seyn, sie in gewissen Gruppen abzuhandeln und diesen Gruppen bestimmte Namen zu geben, die ähnlichen also zusammenzustellen, und die einzelnen Gruppen so zu ordnen, wie sie in ihren allgemeinen Beziehungen einander folgen.

Chlor, Brom, Jod, Fluor würden eine dieser Gruppen

bilden; mit der Kenntnifs der Reihe der Verbindungen eines einzelnen Gliedes dieser Gruppe kennt man die möglichen Verbindungen eines andern. In einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen Schwefel und Selen, Arsenik und Phosphor; weiter auseinander, obwohl einander näher stehend, als einem der genannten, stehen Kiesel und Bor.

§. 453. Die Verbindungen des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs mit den einzelnen Gliedern der genannten Gruppen sind sich im Allgemeinen ähnlich, aber die Verbindungen dieser 4 Körper *untereinander* besitzen mit wenigen Ausnahmen einen durchaus verschiedenen und eigenthümlichen Charakter.

§. 454. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff bilden unter andern eine Klasse von Zusammensetzungen, deren Eigenschaften mit keiner *Verbindung* derselben mit *andern Metalloiden* Aehnlichkeit besitzen.

§. 455. Diese Klasse ist vor allen andern ausgezeichnet durch folgendes Verhalten: Sie vereinigen sich mit einfachen Körpern zu neuen Verbindungen, ähnlich in ihren chemischen Eigenschaften den von zwei einfachen Körpern. Man nennt sie *zusammengesetzte Radikale.*

§. 456. Die Chemie umfafst demnach zwei wohl von einander unterschiedene Klassen von Verbindungen, die eine begreift die Verbindungen der einfachen Körper unter einander, Verbindungen, welche nicht den Charakter von Radikalen besitzen, *Chemie der einfachen Radikale* (*anorganische Chemie*), die andere umfafst die zusammengesetzten Radikale und die Verbindungen, welche sie bilden, *Chemie der zusammengesetzten Radikale* (*organische Chemie*).

§. 457. Die Verbindungen der zusammengesetzten Radikale werden zum Theil durch Organismen erzeugt. dann einmal gebildet, folgen sie bestimmten Gesetzen, aus denen sich die Art ihrer Zusammensetzung erschliefsen läfst. Von vielen kennt man die Beziehungen noch nicht, in welchen sie untereinander stehen, aber die Thätigkeit, welche in diesem Zweige der Chemie in der neuern Zeit entwickelt worden ist, gibt der Hoffnung Raum, dafs man bald genügende Aufschlüsse über ihre Stellung erhalten wird.

## *Nähere Bestimmung des Begriffs der Säuren, Basen und Salze.*

§. 458. Aus der Lehre von den chemischen Proportionen folgen einige allgemeine Beziehungen der Säuren, Basen und Salze, welche man zu beachten hat.

§. 459. Unter *Salzen* in der strengsten Bedeutung begreift man alle Verbindungen zweier zusammengesetzter Körper, welche *beide* ein gemeinschaftliches Element, und zwar ein *Metalloid*, als Bestandtheil enthalten.

Die wichtigsten Klassen der Salze sind folgende:

§. 460. *Sauerstoffsalze.* Sie werden gebildet durch die Verbindung eines Metalloxyds (einer Base) mit dem Oxyde eines Metalloids (Säure, [Beispiele]), oder durch die höhere Oxydationsstufe eines Metalls mit andern Metalloxyden [Beispiele]. *Basisches Metalloxyd* nennt man ein Oxyd, welches unter allen Umständen die Rolle einer Salzbase spielt.

§. 461. Die Fähigkeit einer Basis, eine Säure zu neutralisiren, ist unabhängig von der Quantität ihres Radikals, sie ist abhängig von ihrem Sauerstoffgehalt. (Folgerung aus §. 235, 236, 252.)

§. 462. Wenn eine bestimmte Quantität einer Säure neutralisirt wird durch verschiedene Basen, so ist der Sauerstoffgehalt aller dieser Basen, so verschieden auch ihr Gewicht seyn mag, *gleich.* (Folgerung aus §. 235, 252.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 501,16 Schwefelsäure neutralisiren | 956,88 Baryt, | Sauerstoffgehalt | 100. |
| | 214,11 Thonerde, | — | 100. |
| | 1394,50 Bleioxyd, | — | 100. |
| | 495,70 Kupferoxyd, | — | 100. |
| | 258,35 Bitterde, | — | 100. |

§. 463. Die Gewichtsmenge des Sauerstoffs der Säure steht in einem einfachen Verhältnifs zu dem Sauerstoff der Basis, welche damit ein neutrales Salz bildet, entweder ist der Sauerstoffgehalt beider gleich, oder er ist ein Multiplum des Sauerstoffs der Basis mit einer ganzen Zahl.

| | |
|---|---|
| 100 Cyansäure enthalten | 23,26 Sauerstoff = 1. |
| 100 Cyansäure sättigen 137,21 Kali, welches enthält | 23,25 Sauerstoff = 1. |
| 100 Salpetersäure enthalten | 73,85 Sauerstoff = 5. |
| 100 Salpetersäure sättigen 214,40 Silberoxyd, enthaltend | 14,77 Sauerstoff = 1. |

(Folgerung aus §. 252. Der Sauerstoff der Basis mufs sich zu dem Sauerstoff der Säure verhalten wie die Anzahl der Atome des Sauerstoffs der Basis zu der Anzahl der Atome des Sauerstoffs der Säure.)

§. 464. *Sättigungscapacität einer Säure* nennt man die constante Quantität Sauerstoff in verschiedenen Gewichtsmengen von Basen, welche man bedarf, um mit 100 Theilen Säure ein neutrales Salz zu bilden.

100 Salpetersäure neutralisiren eine gewisse Quantität irgend einer Basis, welche 14,75 Sauerstoff enthält; die Sättigungscapacität der Salpetersäure ist also 14,75 oder $^1/_5$ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist 19,96.

Man sagt, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist gröfser (19,96) als die der Salpetersäure (14,75), und drückt damit aus, dafs von gleichen Quantitäten beider Säuren die

eine eine gröfsere Quantität Basis neutralisirt, als die andere. (Folgerung aus den ungleichen Atomgewichten der Säuren.)

§. 465. Die Zusammensetzung eines Metalloxyds kann gefunden werden aus der Zusammensetzung seiner neutralen Verbindung mit einer oder mit zwei Säuren, wenn die Sättigungscapacität der Säuren bekannt ist.

Barium und Calcium sind im isolirten Zustande unbekannt, da man aber die Quantitäten ihrer Oxyde (des Kalks, des Baryts) kennt, welche man bedarf, um 100 Theile Schwefelsäure oder Salpetersäure zu sättigen, so weifs man damit, dafs diese bekannte Quantität der Oxyde 19,95 oder 14,75 Sauerstoff enthält.

§. 466. Die Verbindungen *einer Säure* mit verschiedenen Basen, in welchen die Sättigungscapacität der Säure constant ist, gleichgültig, welche Reaction (§. 130, 131) die Salze haben mögen, heifsen die *neutralen Salze* dieser Säure.

Alle Verbindungen der Schwefelsäure mit Basen, in welchen der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{3}$ von dem der Säure beträgt, nennt man neutrale schwefelsaure Salze. Schwefelsaure Thonerde löst manche Metalle auf, reagirt sauer und heifst demohngeachtet das neutrale Salz. Die allgemeine Formel für die schwefelsauren Salze ist z. B.: $SO_3 + MO$ (M bedeutet hier ein Aequivalent Metall).

§. 467. *Basische Salze* sind solche Salze, welche doppelt, anderthalb oder drei und mehrere Mal so viel Basis enthalten, als wie die neutralen.

In den basischen schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 2 : 3 oder wie 3 : 3 etc.; sie bestehen aus 2 oder 3 At. Basis mit 1 At. Säure.

§. 468. *Doppelsalze* sind Verbindungen zweier oder mehrerer Salze verschiedener Basen, oder verschiedener Säuren, man unterscheidet *neutrale* und *basische* Doppelsalze.

§. 469. Verbindungen von Säuren mit Wasser, in welchen die Quantität des Sauerstoffs des Wassers gleich ist dem Sauerstoff eines basischen Metalloxyds, mit welchen sie ein neutrales Salz bilden, nennt man *Hydrate* dieser Säuren. (Es sind dies Salze, worin das basische Metalloxyd vertreten ist durch ein Aequivalent von Wasser.)

Schwefelsaures Kali enthält $SO_3 + KO$, Schwefelsäure-Hydrat enthält $SO_3 + H_2O$.

§. 470. Von den Hydraten der Säuren kann das basische Wasser nur durch Austausch mit stärkeren Basen getrennt werden.

§. 471. *Saure Salze* nennt man Verbindungen von neutralen Salzen mit den Hydraten der nämlichen Säure. (Saures schwefelsaures Kali z. B. die Verbindung von $SO_3 + KO$ mit $SO_3 + H_2O$, es ist also ein Doppelsalz von 2 Basen, von welchem die eine Wasser ist, Ausnahme bei dem sauren chromsauren Kali.

§. 472. *Halhydrate* nennt man eine Klasse von Salzen, worin das Hydratwasser der Säure in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht.

Neutrales schwefelsaures Natron enthält 10 Atome Wasser, welche bei 100° vollkommen entfernt werden können, das Hydratwasser der Säure ist durch ihre Verbindung mit Natron vollkommen ersetzt und abgeschieden, die 10 Atome Wasser, welche das Salz enthalten, sind Krystallwasser. Schwefelsaures Zinkoxyd enthält 7 At. Wasser, von denen 6 Atome bei 100° weggehen, das 7te Atom ist stärker gebunden; seine Formel ist $SO_3$, $ZnO$, $H_2O$ + 6 aq., aq. bedeutet hier Krystallwasser, $H_2O$ das Hydratwasser der Säure.

§. 473. Halhydrate verbinden sich nicht mit Halhydraten. Diese Klasse von Salzen bilden untereinander keine Doppelsalze.

§. 474. Halhydrate verbinden sich nur mit den Salzen zu Doppelsalzen, in welchen die Säure ihr Hydratwasser abgegeben hat. (Schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaurer Kalk sind Halhydrate, sie sind keiner Verbindung mit einander fähig. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet aber mit schwefelsaurem Kali und Natron, Gyps mit denselben Salzen Doppelsalze.

§. 475. In den Doppelsalzen ist das Hydratwasser der Halhydrate durch eine entsprechende Menge eines andern Salzes ersetzt. (Schwefelsaures Zinkoxyd-Kali ist $SO_3$, $ZnO$, ($SO_3$ $KO$) + 6 aq.)

(Die Kenntnifs der Halhydrate, das heifst derjenigen Salze, welche untereinander keine Doppelsalze zu bilden vermögen, ist von grofser Wichtigkeit bei manchen Zersetzungen. Will man z. B. essigsauren Kalk durch Wechselzersetzung mit Glaubersalz in essigsaures Natron verwandeln, so sollte man der Rechnung nach auf 1 Aeq. essigsauren Kalk nur 1 Aeq. schwefelsaures Natron bedürfen, man bedarf aber doppelt so viel von letzterem, weil der Gyps ein Halhydrat mit Krystallwasser ist, nämlich $SO_3$, $CaO$, $H_2O$ + aq. Bei Berührung mit schwefelsaurem Natron wird das Halhydratwasser ersetzt durch 1 Atom schwefelsaures Natron, es entsteht ein Doppelsalz $SO_3$, $CaO$ ($SO_3$, $NaO$) + aq., welches im Wasser unlöslich niederfällt. Das Erhärten des wasserhaltigen Gypses, wenn er gepulvert mit manchen Salzauflösungen befeuchtet wird, beruht auf derselben Ursache.)

§. 476. Wenn in einem neutralen Salze die Quantität des Metalls vermehrt oder vermindert wird, so bleibt es neutral (Folgerung aus §. 461), denn die Sättigungscapacität der Säure bleibt ungeändert.

I. Beispiel.

1 Atom neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd enthält
- 1 At. Salpetersäure ($N_2O_5$). Sauerstoffgehalt der Säure = 5.
- 1 At. Quecksilberoxyd ($HgO$) {1 At. Quecksilber, 1 At. Sauerstoff} = 1.

kocht man es mit metallischem Quecksilber, so nimmt es noch 1 Atom Quecksilber auf, und es entsteht

1 Atom neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul
- 1 At. Salpetersäure ($N_2O_5$) Sauerstoffgehalt = 5.
- 1 At. Quecksilberoxydul ($Hg_2O$) {2 At. Quecksilber, 1 At. Sauerstoff} = 1.

II. Beispiel.

Neutrales schwefelsaures Kupferoxydul verwandelt sich bei Berührung mit Chlor in neutrales schwefelsaures Kupferoxyd.

Aus 1 At. Oxydulsalz $\left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Schwefelsäure } (S\,O_3)\\ \text{1 At. Kupferoxydul } (Cu_2\,O)\left\{\begin{array}{l}\text{2 At. Kupfer}\\ \text{1 At. Sauerstoff}\end{array}\right.\end{array}\right.$

entsteht mit 2 Atomen Chlor

1 At. Oxydsalz $\left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Schwefelsäure } (S\,O_3)\\ \text{1 At. Kupferoxyd } (Cu\,O)\left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Kupfer}\\ \text{1 At. Sauerstoff}\end{array}\right.\end{array}\right.$

und 1 Atom Kupferchlorid $Cu\,Cl_2 \left\{\begin{array}{l}\text{2 At. Chlor}\\ \text{1 At. Kupfer.}\end{array}\right.$

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd, in Berührung mit metallischem Eisen, verwandelt sich in neutrales schwefelsaures Eisenoxydul,

1 At. schwefelsaures Eisenoxyd $= 3\;S\,O_3 + Fe_2\,O_3$
gibt mit 1 At. Eisen $3\,(S\,O_3 + Fe\,O) = 3\,S\,O_3 + Fe_3\,O_3$.

Schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt sich bei Gegenwart von Chlor in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid,

3 At. schwefelsaures Eisenoxydul $3\,(S\,O_3 + Fe\,O)$
geben mit 3 At. Chlor
1 At. schwefelsaures Eisenoxyd $3\;S\,O_3,\;Fe_2\,O_3$
und Eisenchlorid $Fe\,Cl_3 = (\frac{1}{2}\,F_2\,Cl_6)$.

§. 477. Wenn in einem neutralen Salze der Sauerstoff der Basis vermehrt wird, so mufs in dem Verhältnifs der Sättigungscapacität der Säure ihre Quantität vermehrt werden, wenn das Salz neutral bleiben soll, im entgegengesetzten Falle verwandelt es sich ganz oder theilweise in ein basisches Salz. (Folgerung aus §. 461, 462, 463.)

Wenn schwefelsaures Eisenoxydul bei gelinder Wärme geglüht wird, so verwandelt es sich in ein basisches Oxyd-Salz, welches ⅓ weniger Säure enthält als das neutrale.

2 Atome schwefelsaures Eisenoxydul $2\;S\,O_3 + Fe_2\,O_2$
nehmen 1 At. Sauerstoff auf und geben $2\;S\,O_3 + Fe_2\,O_3$

Wird dieses basische Salz mit Wasser behandelt, so zerlegt es sich in neutrales und in überbasisches Salz,

2 At. dieses Salzes $2\,(2\;S\,O_3 + Fe_2\,O_3) = 4\;S\,O_3,\;2\,Fe_2\,O_3$ geben
1 At. neutrales Salz $= 3\;S\,O_3,\;Fe_2\,O_3$
1 At. überbasisches Salz $S\,O_3,\;Fe_2\,O_3$.

§. 478. *Schwefelsalze* nennt man gewisse Verbindungen von zwei Schwefelmetallen, in denen der Schwefelgehalt des einen Schwefelmetalls dem Sauerstoffgehalt eines *basischen* Metalloxyds, und der Schwefelgehalt des andern Schwefelmetalls dem Sauerstoffgehalt einer Sauerstoffsäure des nämlichen Metalls correspondirt.

Z. B. antimonsaures Natron enthält

1 At. Antimonsäure $\left\{\begin{array}{l}\text{2 At. Antimon}\\ \text{5 At. Sauerstoff}\end{array}\right.$

1 At. Natriumoxyd (Natron) $\left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Natrium}\\ \text{1 At. Sauerstoff.}\end{array}\right.$

Antimonsulfid-Natriumsulfid (Schlippesches Salz) enthält:

1 At. Antimonsulfid $\left\{\begin{array}{l}\text{2 At. Antimon}\\ \text{5 At. Schwefel}\end{array}\right.$

1 At. Natriumsulfid (Schwefelnatrium) $\left\{\begin{array}{l}\text{1 At. Natrium}\\ \text{1 At. Schwefel.}\end{array}\right.$

*Chlorsalze* sind Verbindungen von ein, zwei oder mehr Chlormetallen; *Fluorsalze* Verbindungen von zwei Fluormetallen etc.

§. 479. Wenn eine Wasserstoffsäure (§. 127.) zusammengebracht wird mit Metalloxyden, so zerlegen sich beide gegenseitig, es entsteht aus dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure und aus dem Sauerstoff des Metalloxyds *Wasser,* und das Radikal der Wasserstoffsäure verbindet sich mit dem Metall des Metalloxyds. (Ausnahmen bei Thonerde etc.)

§. 480. Man theilte früher die basischen Metalloxyde, in Beziehung auf ihre Löslichkeit und ihre Fähigkeit, die sauren Eigenschaften der Säuren vollkommen aufzuheben, in gewisse Gruppen, deren Bekanntschaft manche Bequemlichkeit gewährt.

*a*) *Reine Alkalien* nannte man die Oxyde des Kaliums, Natriums, Lithiums; sie sind im Wasser leicht löslich, die Auflösungen greifen die Haut an, sie bilden mit Kohlensäure lösliche Salze.

*b*) *Erdige Alkalien;* sie sind im Wasser schwer löslich, minder ätzend, und bilden mit Kohlensäure unlösliche Salze, dahin gehören die Oxyde des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums.

*c*) *Erden;* sie sind im Wasser ganz unlöslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, verbinden sich nicht mit Kohlensäure. Dahin gehört das Oxyd des Aluminiums etc.

Die Salze der Alkalien (*a b*) nannte man früher *Neutralsalze,* die Salze der Erden und der übrigen Metalloxyde nannte man *Mittelsalze.*

§. 481. Die im §. 452. aufgeführten 4 einfachen Körper, nämlich Chlor, Brom, Iod und Fluor nennt man *Haloide.*

§. 482. Die Verbindungen der Haloide mit Metallen nennt man *Haloidsalze.*

# ERSTER ABSCHNITT,

*worin die einfachen Stoffe und ihre anorganischen Verbindungen abgehandelt werden.*

---

## ERSTE ABTHEILUNG.

### Nichtmetallische Stoffe, Metalloide.

### I. *Sauerstoff (Oxygenium).* Symb. O.

Atomgewicht = 100.

*Synonyme: Oxygen, säurezeugender Stoff, dephlogistisirte* Luft, Lebensluft, reine Luft, Feuerluft (Wassersäure).

Der Sauerstoff wurde von *Priestley* und *Scheele* 1744 fast zu gleicher Zeit entdeckt. Seine Eigenschaften erforschte zuerst *Lavoisier* am genauesten und gründete hierauf die antiphlogistische Theorie.

Der Sauerstoff ist überall auf der Oberfläche der Erde verbreitet, er macht wenigstens ⅓ der bekannten Erde aus. Er ist Bestandtheil des Wassers, darin ⁸⁄₉ ausmachend; die atmosphärische Luft enthält ⅕, in allen wahren Salzen, den meisten Steinen, Erden, ist er enthalten, so wie er einen bildenden Bestandtheil der meisten Organismen ausmacht.

Um den Sauerstoff rein zu erhalten, mufs er von seinen Verbindungen getrennt werden. Man wählt dazu Stoffe, welche ihn in bedeutender Menge und, wenigstens zum Theil, nur lose gebunden enthalten. Dahin gehören die *Oxyde edler Metalle* und einige *Hyperoxyde*, so wie einige Salze, *chlorsaures Kali*, *Salpeter* u. s. w. (In der atmosphärischen Luft ist er zwar am wenigsten gebunden, doch läfst er sich nicht leicht isolirt aus ihr darstellen.)

§. 483. Man bereitet den Sauerstoff, indem *Braunstein (Manganhyperoxyd)* für sich geglüht, oder derselbe mit gleichviel Vitriolöl *(Schwefelsäure)* erhitzt wird. Oder rothes *Quecksilberoxyd*, *Salpeter*, oder (am besten) *chlorsaures Kali* werden in verschlossenen, mit Entbindungsröhren versehenen, Gefäfsen erhitzt, und das entwickelte Gas über Wasser aufgefangen. (Wenn man *Chlorgas* und *Wasserdampf* durch eine glühende Glasröhre leitet, liefert es ebenfalls reines Sauerstoffgas.)

Braunstein wird für sich in beschlagenen irdenen, besser eisernen Retorten, oder einem Flintenlauf stark rothgeglüht, oder mit Vitriolöl in einer gläsernen Retorte, so lange als sich Gas entwickelt, erhitzt; Quecksilberoxyd wird in einer Retorte von schwerschmelzbarem Glase gelinde geglüht; eben so behandelt man Salpeter, dieser liefert aber nur anfangs etwas reines Sauerstoffgas, später erscheint es immer mehr mit Stickgas gemengt. Am reinsten und in gröfster Menge liefert das chlorsaure Kali Sauerstoff. Man erhitzt das chlorsaure Kali in einer geräumigen, nur zu ¹⁄₁₂ davon erfüllt werdenden Retorte, am besten über einer Spirituslampe; das Salz schmilzt zuerst, das Gas entwickelt sich unter stetem Aufschäumen, die schmelzende Masse steigt leicht über, wenn die Tempuratur zu hoch steigt, durch Nähern und Entfernen der Flamme

regulirt man die Temperatur, Kohlenfeuer muſs man bei der Darstellung vermeiden. — Bei diesen Arbeiten entweicht anfangs die durch Wärme sich ausdehnende atmosphärische Luft der Gefäſse, welche entfernt werden muſs; man prüft von Zeit zu Zeit das sich entwickelnde Gas mit einem glimmenden Span, ob er sich darin entzündet, und fängt jetzt das Gas besonders auf. Mit dem Erhitzen oder Glühen wird so lange fortgefahren, als sich noch reines Sauerstoffgas entwickelt, man bringt dann die Entbindungsröhre *sogleich* aus dem Wasser, damit dieses beim Abkühlen der Gefäſse nicht zurücktrete, und verwahrt das erhaltene Gas in verstopften, mit der Mündung unter Wasser, Quecksilber u. s. w. getauchten Flaschen. Um alle atmosphärische Luft zu entfernen, ist es zweckmäſsig, das chlorsaure Kali vorher zu befeuchten, wo dann der sich bildende Wasserdampf, ehe das Salz zersetzt wird, die atmosphärische Luft austreibt.

*Erklärung:* Braunstein ist das Hyperoxyd des Mangans (Mn + 2 O), beim Glühen für sich verwandeln sich 2 At. Hyperoxyd (2 Mn + 4 O) in 1 At. Oxyd (2 Mn + 3 O) und 1 At. Sauerstoff wird frei (¼ der ganzen im Braunstein enthaltenen Menge). Wird er mit Schwefelsäurehydrat (conc. Schwefelsäure) erhitzt, so entsteht aus 1 At. Hyperoxyd (Mn + 2 O) 1 At. Oxydul (Mn + O), was sich mit 1 At. Schwefelsäure verbindet zu $SO_3$, MnO und ein At. Sauerstoff entwickelt sich als Gas (die Hälfte seines Sauerstoffs). Diese Zersetzung in Zahlen ist folgende: 2 (Mn + 2 O = 2 (545,89 Gewichtstheile) = 1091,78, geben 991,77 Oxyd ($Mn_2O_3$) und 100 Sauerstoff. — Mn + 2 O = 545,89 Gewichtstheile geben mit 613,63 Schwefelsäurehydrat ($SO_3$, $H_2O$) — 947,05 schwefelsaures Manganoxydul ($SO_3$, MnO), ferner 1 At. Wasser 112,479 ($H_2O$) und 1 At. Sauerstoff 100 (O). — 1 At. Quecksilberoxyd (Hg O) zerlegt sich in 100 Sauerstoff (O) und in 1265,82 Quecksilber (Hg). — Die Chlorsäure enthält 5, das Kali 1 At. Sauerstoff, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, entweicht aller Sauerstoff der Säure und des Kali's, Chlor und Kalium bleiben in Verbindung zu Chlorkalium (Kaliumchlorid) zurück. 1532,57 chlorsaures Kali ($Cl_2O_5$, KO) liefern 600 Sauerstoff (6 O), und es bleiben 932,57 Chlorkalium ($Cl_2K$). (Bromsaures und iodsaures Kali verhalten sich unter denselben Umständen ähnlich dem chlorsauren). Chlor zerlegt bei Glühhitze das Wasser, es entsteht Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff wird abgeschieden.

Die Entwickelung des Sauerstoffs aus Wasser, wässerigem Chlor und Salpetersäure durch Licht siehe S. 103; Sauerstoff-Entwickelung aus Wasser durch Galvanismus S. 115.

§. 484. Die *Eigenschaften* des Sauerstoffs sind: Es ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, 745mal leichter als Wasser, etwas schwerer als atmosphärische Luft; sein specifisches Gewicht ist (§. 255.) 1,1026; 100 rheinländische Kubikzolle wiegen bei 12½° R. und mittlerer Barometerhöhe 38.83 Gran. Es hat unter allen durchsichtigen Körpern die geringste lichtbrechende Kraft, dieselbe verhält sich zu derjenigen der atmosphärischen Luft = 0,924 : 1.000, oder im Verhältniſs der Dichtigkeit beider = 0,83 : 1,00. Der Sauerstoff unterhält vorzüglich das Verbrennen und Athmen. Brennende Körper brennen darin weit lebhafter als in atmosphärischer Luft. Ein glimmender Holzspan entzündet sich darin und brennt mit glänzendem Licht, erhitztes Eisen (eine Uhrfeder, Draht) brennt darin mit lebhaftem Licht unter Funkensprühen, Kohle mit hellem weiſsblauen Licht, Schwefel mit schöner violettrother Flamme, Phosphor mit unerträglichem weiſsglänzendem Licht u. s. w. Thiere leben in Sauer-

stoffgas 4—5mal so lange als in einer gleichgroſsen Menge eingeschlossener atmosphärischer Luft.

§. 485. Der Sauerstoff hat unter allen einfachen Stoffen die mannichfaltigste Affinität, er ist mit allen übrigen einfachen Körpern (das nicht officinelle Fluor vielleicht ausgenommen?) verbindbar. Je entgegengesetzter die Körper sich gegen ihn in elektrischer Hinsicht verhalten, um so stärker ist meistens seine Affinität zu ihnen. Nach der Verschiedenheit der Temperatur kann sich der Sauerstoff mit den übrigen Körpern nicht selten langsamer oder schneller verbinden. — Geschieht die Verbindung desselben unter Licht- und Wärme-Entwickelung, so nennt man den Proceſs *Verbrennen.* — Das Verbrennen kann nach der dabei stattfindenden Temperaturerhöhung *langsames* oder *rasches Verbrennen* seyn. Alle Produkte der Verbrennung nennt man ohne Ausnahme *Oxyde.*

Zum langsamen Verbrennen ist Rothglühhitze hinreichend, das rasche Verbrennen erfordert Weiſsglühhitze. Das Verbrennen zeigt sich als *ein leuchtender Schein*, wenn die verbrennende Substanz als ein fester Körper unmittelbar mit dem Sauerstoff unter Licht- und Wärme-Entwickelung sich verbindet. Gehen aber die Körper vor der Verbindung mit Sauerstoff in Dunst- oder Gas-Form über, oder vereinigen sich überhaupt ausdehnsame Flüssigkeiten unter Feuerentwickelung mit Sauerstoff, so erscheinen die verbrennenden Körper als *ein leuchtender Kegel* — *Flamme.* —

Die Flamme ist also glühendes Gas oder Dampf. — Die Helle einer Flamme, die Lichtentwickelung, hängt zum Theil von der Gegenwart eines festen Körpers ab, dieser wird nämlich in der Flamme *weiſsglühend* und verbreitet so ein glänzendes Licht. Verbrennen die Gas- und Dampfarten rasch und vollständig und ist das Produkt der Verbrennung nicht fest, sondern gasförmig, so daſs sie bei hinlänglicher Berührung mit Sauerstoff nur als solche verbrennen, so entwickeln sie sehr viel Wärme, aber nur wenig Licht (Wasserstoffgas, Weingeist). Bringt man in diese Flamme einen feinzertheilten festen Körper (z. B. Platindraht), so wird dieser weiſsglühend, und es entwickelt sich mehr Licht; darum entwickeln Körper, welche beim Verbrennen feste Produkte erzeugen, wie Zink, Phosphor u. a. das blendendste Licht, weil die festen Substanzen weiſsglühend erscheinen; ebenso entwickeln zusammengesetzte Gasarten mehr Licht, wenn sie vor dem vollständigen Verbrennen wegen Mangel an Sauerstoff zum Theil zerlegt werden, und einen festen Körper absetzen (z. B. Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas, setzen einen Theil Kohle im feinzertheilten Zustande ab, diese wird in der Flamme weiſsglühend und verbreitet ein lebhaftes Licht. Leitet man brennende Knallluft auf ein Stück Kreide, so wird die Flamme so leuchtend, daſs sie das Auge nicht erträgt. (Knallgas-Microscop.) — Nach *Döbereiner* verbreitet auch *stark comprimirtes* Knallgas beim Verbrennen ein sehr glänzendes Licht. (*Schweigger-Seidel* Journal für Chemie und Physik Bd. 62. S. 87.) — Nutzanwendung dieser Kenntniſs, um die Erleuchtung zu vermehren. Vermehrung der leuchtenden Kraft des Weingeistes durch Zusatz von Terpentinöl. — Die Flamme einer Kerze. — Verstärkung der Glasflamme nach *Brewster* (Mag. f. Pharmacie Bd. 30 S. 270). — Farben des Feuers.

Die Bedingungen für die Fortdauer des langsamen oder raschen Verbrennens sind:

1) Jeder Körper muſs, um sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, und angezündet zu werden, auf eine gewisse Temperatur erhitzt werden. Diese Temperaturen sind sehr verschieden. Phosphor, Kalium, Eisen. Die Wärmeentwickelung bei der Verbindung eines Körpers mit dem Sauerstoff ist meistens höher als die Temperatur, welche zum Anzünden erforderlich ist.

Ein bis auf 400° erhitzter Metalldraht veranlafst die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff, seine Entflammung, und im brennenden Wasserstoffgas schmilzt Silber, es entwickelt sich also eine Temperatur von wenigstens 1000° (*Pouillet*). Phosphor entzündet sich bei 75° und entwickelt eine Temperatur, bei welcher Kupfer schmilzt (1300°).

2) Ein Körper brennt fort, wenn die Wärmeentwickelung bei der Verbrennung gröfser ist als die Temperatur, bei welcher seine Verbindung mit dem Sauerstoff eingeleitet ward. Er brennt nicht fort, wenn sie geringer ist. Ein brennender Körper hört auf, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, wenn er unter die Temperatur abgekühlt wird, wo seine Entzündung anfängt. Brennender Phosphor, unter 70° abgekühlt, erlischt. Diese Abkühlung kann geschehen durch gute Wärmeleiter, Metalle, durch einen starken Luftstrom etc. Körper, wie manche Metalle, welche die Wärme sehr stark leiten, kühlen, in einiger Masse vorhanden, den brennenden Theil durch Ableiten der entwickelten Wärme durch ihre Substanz hindurch, so stark ab, dafs er bei abnehmender Erhitzung (Wärmezuführung von aufsen) aufhört zu brennen, während sie in sehr kleiner Masse, oder wenn sie sehr fein zertheilt sind, fortbrennen. Ein Stück Eisen weifsglühend aus der Esse genommen, brennt *einige Augenblicke* mit lebhaftem Funkensprühen, sehr dünne Eisendrähte, in einer Lichtflamme erhitzt, verbrennen vollkommen, und höchst feinzertheiltes metallisches Eisen, so wie man es durch Reduction von Oxyd mit Wasserstoff erhält, entzündet sich von selbst an der Luft, oder läfst sich anzünden und brennt fort wie Feuerschwamm. Die Flamme einer Kerze erlischt, wenn ihr eine grofse Masse eines starkleitenden Metalls genähert wird, sie geht durch ein kaltes feines Drahtsieb nicht hindurch, ebenso geht sie nicht durch eine feine Metallröhre. Eine wichtige Anwendung dieses Gesetzes ist *Davy's Sicherheitslampe* und das *Neumann'sche Gebläse.* Erstere ist eine gewöhnliche Lampe, welche mit einem Cylinder von feinem Drahtgitter überall umgeben ist, die Maschen dürfen nicht weiter als $1/_{80}$, höchstens $1/_{60}$'' Durchmesser halten; die Lampe kann man brennend in Knallgas tauchen, ohne dafs die im Innern derselben entstehende Explosion sich der äufsern Umgebung mittheilt, die erkältenden Wände des Drahtgitters erniedrigen die Temperatur des explodirenden Gases in ihrer Nähe und verhindern die Fortpflanzung der Verbrennung aufserhalb des Gitters. (Vergl. hiermit *Dillon's* Ansichten im Magaz. für Pharmacie Bd. 14. S. 317, und *Libri*, Journ. of Arts, Oct. 1828, p. 32.) Das Neumann'sche Gasgebläse besteht aus einem Behälter, worin comprimirte Knallluft enthalten ist; man läfst die Luft durch eine feine $1/_{80}$'' im Lichten haltende Metallröhre ausströmen; zündet man das Gas an, so brennt es nur an der Mündung derselben und kann wegen der Abkühlung durch das Metall der Röhre nicht in den Behälter zurückschlagen. Die zweckmäfsigsten Vorrichtungen dieser Art sind die, wo Sauerstoffgas und Wasserstoffgas jedes für sich in einem besondern Gasbehälter enthalten sind, und beide in ein gemeinschaftliches Rohr, an dessen Spitze man das Gemenge entzündet, zusammengeleitet werden. (Vorsicht bei Anwendung dieser Instrumente. Verschiedene Einrichtung derselben, um die mögliche Gefahr zu vermeiden.)

3) Hinreichende Berührung mit Sauerstoff. In comprimirtem Sauerstoffgas ist die Verbrennung lebhafter, als wie bei gewöhnlichem Luftdruck. Hemmt man den Zutritt des Sauerstoffs zum Theil, oder verdünnt man ihn stark, oder mengt ihn mit andern Gasarten, so erlöschen viele brennende Körper leicht. Eisendraht, der im Sauerstoffgas fortbrennt, verlischt in atmosphärischer Luft, in welcher der Sauerstoff, mit $4/_5$ Stickstoffgas gemengt, einen 5mal gröfseren Raum einnimmt, als in reinem Zustande. In Luft, die auf $1/_5$ comprimirt ist, brennt der Draht so lebhaft wie in Sauerstoff.

Da das langsame Verbrennen eine niedrigere Temperatur erfordert als das rasche, so kann dieses noch fortdauern, wenn das erste aufhört. Weingeist, Aether u. s. w. kommen zum langsamen Verbrennen, wenn in ihren Dunst ein nicht völlig zum Glühen erhitzter Platindraht gebracht wird. — Die

*Glühlampe.* — Anwendung derselben als Nachtlampe, bei der Sicherheitslampe u. s. w. — *Döbereiner's Duftlämpchen.*

*Die Menge von Sauerstoff, die durch einen Körper bei der Verbrennung aufgenommen wird, die Natur und die Eigenschaften der Produkte, die hierbei entstehen, ändert sich nach der Temperatur, bei welcher die Verbindung vor sich geht; im Allgemeinen wird bei Verbrennung eines Körpers in niederer Temperatur weniger Sauerstoff aufgenommen, als in höherer.* Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch *langsame Verbrennung;* man nennt sie *Verwesung,* wenn organische Materien sich langsam mit Sauerstoff verbinden. Phosphor, bei niederer Temperatur verbraunt, gibt eine niedere Oxydationsstufe, Oxyd oder phosphorige Säure; in höherer, Phosphorsäure; Weingeist in niederer Temperatur gibt Essigsäure, Aldehydsäure, in höherer, Kohlensäure und Wasser u. s. w. Wenn ein zusammengesetzter Körper sich mit dem Sauerstoff verbindet, so vereinigt sich zuerst dasjenige Element oder der Bestandtheil vorzugsweise damit, der die gröfste Anziehung dazu hat. Bei Gasen, welche Kohlen- und Wasserstoff enthalten, verbrennt zuerst der Wasserstoff, bei Mangel an Sauerstoff verbrennt der Wasserstoff allein und die Kohle wird abgeschieden. (Verrufsung.)

## *Mittel, um Körper mit Sauerstoff zu verbinden.*

Um sich Verbindungen des Sauerstoffs mit andern Körpern darzustellen, verbrennt man die Körper entweder auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, oder man bedient sich dazu Substanzen, welche reich sind an Sauerstoff und die ihn leicht abgeben. (Braunstein für sich geglüht entwickelt Sauerstoffgas, mit Schwefel erhitzt erhält man schwefelige Säure.) Schwefelsäure, Braunstein und organische Materie zusammen erhitzt, gibt Oxyde oder neue Oxydationsstufen der organischen Materie. Weingeist gibt Aldehyd, Ameisensäure, Kohlensäure u. s. w. Salpetersäure, Salpeter, chlorsaures Kali, chromsaures Kali u. s. w. werden häufig angewendet, um Oxydationsstufen anderer Materien darzustellen.

## *Verbrennlichkeit.*

Die gröfsere oder geringere Verbrennlichkeit der Körper hängt, aufser ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, von dem Zustande ab, in welchem sie dem Sauerstoff dargeboten werden; sind sie sehr fein zertheilt, und zwar so, dafs mit dieser Vertheilung ihre Fähigkeit, die Wärme abzuleiten, vermindert ist, so entzünden sie sich sehr häufig von selbst, oder bei sehr wenig erhöhter Temperatur. *Pyrophore.*

Die höchsten Temperaturen entstehen, wenn der brennbare Körper und das Sauerstoffgas beide, ehe sie mit einander in Berührung kommen, auf die Temperatur erhitzt werden, bei welcher die Verbrennung beginnt; *Gebläse mit heisfer Luft.*

Die bei der Verbrennung eines Körpers entwickelte Wärme steht in gewisser Beziehung zu dem aufgenommenen Sauerstoff; nach den Versuchen von *Dalton* kann man ziemlich allgemein annehmen, dafs die Menge der freigewordenen Wärme in geradem Verhältnifs zu dem verzehrten Sauerstoffgas steht.

Durch Verbrennen von 1 ℔ Kohle kann man 78 ℔ Wasser von 0° auf 100° erhitzen, es entwickeln sich demnach $78 \times 100 = 7800°$ Wärme. 1 ℔ Wasserstoff entwickelt 23200° Wärme; nun nimmt 1 ℔ Kohle 2,62 ℔ und 1 ℔ Wasserstoff 8 ℔ Sauerstoff auf. Ein Pfund Sauerstoff entwickelt demnach, wenn es sich mit Kohle verbindet, 2977° Wärme, und 1 Pfund Sauerstoff, wenn es sich mit Wasserstoff vereinigt, 2900°. Diese Wärmemengen sind einander so nahe, als es Versuche dieser Art nur gestatten.

Nach den Versuchen von *Despretz* ist dieser Schlufs nicht begründet; er fand, dafs 1 Gramme Sauerstoffgas, wenn er sich mit Wasserstoff verbindet, 2578 Wärmegrade, mit Kohlenstoff 2967°, mit Eisen 5325° Wärme entwickelt, dafs Phosphor, Zink, — Zinn mit dem Eisen beinahe gleiche Wärmemengen entbindet.

## *Theorien über das Verbrennen.*

Das Verbrennen ist eine der herrlichsten Erscheinungen chemischer Thätigkeit. Von jeher war dieser wichtige Procefs Gegenstand der Untersuchung für den Naturforscher, und so entstanden eine Menge Theorien über das Verbrennen, welche dem Stand der Naturwissenschaft in der Zeit, woraus sie hervorgingen, angemessen waren. Es soll hier das Wichtigste und Bekannteste davon kurz abgehandelt werden: *Stahl* entwarf zu Anfang des 18ten Jahrhunderts eine Theorie, die *phlogistische*, welche lange Zeit allgemein angenommen wurde. — Er glaubte, in den verbrennlichen Körpern sey ein eigenthümlicher brennbarer Stoff, *Phlogiston*, enthalten, welcher den verbrennlichen Körpern hauptsächlich ihre physischen Eigenschaften ertheile; so gebe er den Metallen ihren eigenthümlichen Metallglanz, Zusammenhang, specifisches Gewicht; dem Schwefel seine Festigkeit, gelbe Farbe; den organischen Körpern ihre mannichfältige Beschaffenheit, Farbe, Geruch, Geschmack u. s. w., und ertheile den Körpern überhaupt die Fähigkeit zu *verbrennen*. — Körper, welche beim Erhitzen unter Luftzutritt nicht verbrennen, enthalten kein Phlogiston, — *unverbrennliche Körper*. — Beim Verbrennen entweicht das Phlogiston, wird in die Luft zerstreut, die Körper verlieren ihre physischen Eigenschaften und es bleiben nach der Natur derselben, Kalke, Asche, oder Säuren zurück. — Nach dieser Theorie beständen also die Metalle aus Metallkalk und Phlogiston, der Schwefel aus Vitriolöl (Schwefelsäure) und Phlogiston u. s. w.

So war Kohle ein phlogistonreicher Körper, welche beim Glühen mit einem phlogistonarmen Metalloxyd diesem sein Phlogiston abgab, wodurch es wiederhergestellt, d. h. phlogisticirt wurde; Luftarten, in denen brennbare Körper mit Lebhaftigkeit verbrannten, waren arm an Phlogiston, daher begierig Phlogiston aufzunehmen (daher der Name dephlogistieirte Luft für Sauerstoff), andere Luftarten, in denen keine Verbrennung statt fand, waren mit Phlogiston gesättigt, sie konnten keins mehr aufnehmen, bei Metalloxyden, die sich ohne Hinzufügen eines phlogistonreichen Körpers reducirten, nahm man an, dafs sie ihr Phlogiston von dem Feuer empfangen hatten. Es blieb in der letzten Zeit der phlogistischen Lehre nicht unbeachtet, dafs manche Körper, in der Luft verbrannt, am Gewicht zunehmen, statt dafs sie durch Verlust einer materiellen Substanz, des Phlogistons, am Gewicht hätten abnehmen müssen; manche Anhänger dieser Lehre schrieben dem Phlogiston, um diese Thatsache zu erklären, negative Schwere zu, d. h. ein Streben, sich der Anziehungskraft der Erde zu entziehen, bis durch eine Reihe von unwiderleglichen Thatsachen von *Lavoisier* bewiesen wurde, dafs beim Verbrennen der Körper ein Bestandtheil der Luft aufgenommen werde. Diese Versuche, die ersten, welche eine strenge Controle in die Chemie einführten, sind folgende:

*Lavoisier* verbrannte Phosphor im Sauerstoffgas, zeigte, dafs der Sauerstoff dabei verschwand und dafs der verbrannte Phosphor so viel wog, als der Phosphor und der verschwundene Sauerstoff zusammen genommen. Durch Schmelzen von Zinn in einem zugeschmolzenen Glasgefäfs, welches mit Luft erfüllt war, wurde eine Portion des Metalls oxydirt, das Gefäfs wog nach der Verkalkung (Oxydation) nicht mehr und nicht weniger als vor derselben; daraus ging denn hervor, dafs das Phlogiston, welches entwichen seyn mufste, keine negative Schwere besafs; er öffnete nun das Gefäfs und das hörbare Einströmen von Luft bewies, dafs eine gewisse Portion Luft verschwunden war; jetzt gewogen hatte es am Gewicht zu-

genommen, diese Gewichtszunahme betrug genau so viel als die Quantität, um welche das Metall, indem es in Oxyd überging, sich vermehrt hatte.

Durch lange anhaltendes Erhitzen von metallischem Quecksilber in atmosphärischer Luft stellte sich *Lavoisier* die Verbindung des Bestandtheils der Luft mit dem Quecksilber dar, und durch Glühen der nämlichen Verbindung erhielt er den Sauerstoff und metallisches Quecksilber, deren Gewicht zusammen genommen so viel betrug, als das Quecksilberoxyd gewogen hatte.

*Black's* Versuche über die latente Wärme gaben ihm eine anscheinend vollkommen befriedigende Erklärung der Licht- und Wärmeentwickelung bei der Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Körpern. Sauerstoff*gas* war nach seiner Ansicht eine Verbindung des Elementes Sauerstoff mit Licht- und Wärme-Materie, verband sich der Sauerstoff mit einem andern Körper, zu dem er mehr Verwandtschaft hatte, so wurde Licht und Wärme frei, d. h. es entstand Feuer. In der That, wenn bei Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern der Sauerstoff fest oder flüssig wird, so mufs die Entwicklung von Wärme zum Theil einer Verminderung in der specifischen Wärme zugeschrieben werden; es ist eine wohlbewiesene Thatsache, dafs wenn Gase ihren Zustand ändern, wenn sie flüssig oder fest werden, dies nie ohne Entwicklung von Wärme geschieht. Die Verbrennung von Kohle in Sauerstoff, wo ein fester Körper gasförmig wird, und wo das Sauerstoffgas gasförmig blieb, wurde erklärt, indem man voraussetzte, dafs die Quantität der latenten Wärme in dem Produkt, in dem kohlensauren Gas, geringer war, als im Sauerstoff.

Nach dieser Ansicht war es die unmittelbare Folgerung der Theorie, dafs die latente Wärme eines Oxyds unter allen Umständen geringer war, als die seiner Bestandtheile. Allein alle späteren Erfahrungen, namentlich *Dulong's* und *Petit's* Versuche bewiesen, dafs, welche Wärmemenge auch bei der Verbrennung eines Körpers frei werde, dies auf die specifische Wärme der, mit einander sich verbindenden, Stoffe in keiner Beziehung stehe, und dafs in den meisten Fällen die Menge der latenten Wärme in der Verbindung nicht kleiner ist, als die der Bestandtheile, und dafs sie zuweilen in einem verbrannten Körper selbst gröfser ist. In dem Schiefspulver hat der Sauerstoff der Salpetersäure seine Gasform und mithin seine latente Wärme als Gas verloren, demohngeachtet entwickelt sich beim Anzünden desselben eine sehr hohe Temperatur und es entstehen gasförmige Produkte, welche im Moment des Freiwerdens einen mehrere tausend Mal gröfseren Raum einnehmen, und die mithin eine ihrem Zustand entsprechende Wärmemenge gebunden enthalten.

Es geht unzweifelhaft aus diesen Erfahrungen hervor, dafs die Entwickelung von Licht und Wärme von andern Ursachen abhängig ist, allein es ist leichter, die schwachen Seiten einer Theorie aufzufinden, als eine andere aufzustellen, welche frei von Mängeln ist. Man mufs vorläufig sich mit der wohlbegründeten Erfahrung begnügen, dafs überall eine höhere Temperatur entsteht, wo Körper auf einander einwirken; welche mächtige Verwandtschaft zu einander haben.

*Berzelius* betrachtet nach der elektrochemischen Theorie die Licht- und Wärmeentwickelung als eine Ausgleichung der beiden Elektricitäten, die, in Folge der Berührung und der Verbindung der Körper, von jedem derselben frei werden.

So wenig man auch Gründe hat zu zweifeln, dafs Elektricität bei der Verbindung der Körper eine mächtige Rolle spielt, so möglich es auch seyn kann, dafs die Wärme- und Lichtentwickelung bei der Verbrennung von der Elektricität herrührt, so mufs man dennoch bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft diese Ansicht nur als eine Hypothese betrachten.

§. 486. Die Trennung der Körper von Sauerstoff heifst *Desoxydirung*, häufig auch *Reduction* (§. 440). Hat ein Körper mehrere Oxydationsstufen und bildet dabei Säuren (wie die elektronegativen), so verwandelt man den säurefähigen Körper bei den niederen Oxydationsstufen in ein Beiwort mit dem Anhängsel *ig*, (im Lateinischen *osum*) schwef*lige* Säure (acidum sulphurosum); bei der höhern Oxydationsstufe stellt man (im Deutschen) das Hauptwort unverändert neben Säure, *Schwefelsäure* (im Lateinischen erhält das Beiwort die Endung *icum*, *acidum sulphuricum*). — Bei basischen Oxyden (von elektropositiven Körpern), welche mehrere Oxydationsstufen haben, hat die Verbindung mit der geringsten Menge Sauerstoff die Endung *ul* (*oxydul*); oder man bezeichnet die Oxydationsstufen mit griechischen Zahlwörtern, *protoxyd*, *deutoxyd*, *tritoxyd* u. s. w.; die nicht basischen und nicht sauren Oxyde erhalten, wenn sie mehr als ein Atom Metall enthalten, den Namen *Suboxyd*, enthalten sie mehrere Atome Sauerstoff, und besitzen sie keine basischen Eigenschaften, so heifsen sie *Hyperoxyde*. Das indifferente Wasser wird zuweilen *Oxydoid* genannt. — Die verschiedenen Oxydationsstufen werden durch besondere Bezeichnungen ausgedrückt, wozu die des Mangans und des Schwefels passende Beispiele liefern:

| | | |
|---|---|---|
| Mangan*sub*oxyd | | Unterschwef*lige* Säure |
| — *oxydul* | | schwef*lige* Säure |
| — *oxyd* | | *Unter*schwefelsäure |
| — *hyperoxyd* | | Schwefelsäure. |
| — ige Säure | | |
| — Säure | | |
| Ueber | — Säure. | |

Die Oxydationsstufen der Metalle, welche man *Oxyde* und *Oxydule* nennt, gehen mit Säuren Verbindungen ein, die Hyperoxyde und Suboxyde werden hingegen von Säuren zerlegt.

Zur *Prüfung des Sauerstoffs auf seine Reinheit* wendet man Körper an, welche starke Affinität zum Sauerstoff haben und bei ihrer Verbindung mit demselben keine gasförmigen Produkte bilden, dahin gehören *Schwefelleber*, *Phosphor*, *Wasserstoff* u. s. w; durch langsame oder schnelle Verbindung mit diesen Körpern mufs alles Gas, wenn das richtige Mengenverhältnifs getroffen wurde, verschwinden (siehe auch Eudiometrie).

*Medicinische Anwendung des Sauerstoffs.* Bei Scheintodten, Erstickten, Ertrunkenen u. s. w. kann Sauerstoff als ein treffliches Wiedererweckungsmittel angewendet werden. *Sementini* hat eine Vorrichtung beschrieben, wo das aus chlorsaurem Kali sich entwickelnde Sauerstoffgas noch warm mittelst eines Blasebalgs in die Lunge getrieben wird (*Schweigger's* Journal für Chemie Bd. IX. S. 103. *Gorcy's* Blasebalg zur Wiederherstellung der gehemmten Respiration bei Asphyxien, verbessert von *Wurzer* [Magaz. für Pharmac. Bd. 8. S. 325] gehört auch hierher). — Das Einathmen des reinen Sauerstoffgases kann indessen auch durch Ueberreiz schädlich wirken.

## II. *Wasserstoff (Hydrogenium).* Symb. H.

Gewicht eines Atoms 6,2398. 2 Atome Wasserstoff ($H_2$) = 1 Aequivalent Wasserstoff.

*Synonyme: Hydrogen, brennbare* oder *inflammable Luft* (Wasserbase, das Phlogiston älterer Chemiker).

Dafs die Luft, welche sich aus Sümpfen und einigen Bergwerken entwickelt, so wie die durch verdünnte Säure mit Metallen erhaltene, brennbar ist, wufste man schon frühe; allein man kannte die Natur dieser Luftarten nicht, bis 1781 *Cavendish* die Zusammensetzung und später *Lavoisier* die Zersetzung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff lehrte.

Der Wasserstoff findet sich nie ungemischt in der Natur, als Gas entwickelt er sich, mit Kohle verbunden, aus den Sümpfen, den Kohlenbergwerken. Er ist Bestandtheil des Wassers, worin er $1/9$ an Gewicht beträgt, des Ammoniaks; kommt auch mit Schwefel, Chlor, Brom, Iod, Cyan verbunden vor, und ist ferner bildender Bestandtheil fast aller Organismen.

**§. 487. Den Wasserstoff erhält man durch Zersetzung des Wassers, indem leicht oxydable Metalle (Zink, Eisen) mit manchen wässerigen Säuren (Schwefel-, Salz-Säure u. s. w.) übergossen werden, oder wenn man Wasserdämpfe über glühendes Eisen treibt.** Auch wenn Kalihydrat, mit Eisenfeile gemengt, oder mit organischen Stoffen, Zucker, Stärke u. s. w., erhitzt wird, *Döbereiner;* und durch Zerlegen des Wassers mittelst der Elektricität, besonders der galvanischen (S. 115). **Ferner durch Zusammenbringen der Metalle der Alkalien mit Wasser.**

Man übergiefse Eisenfeile oder granulirten Zink mit 4—6 Theilen verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure in einer geräumigen Entbindungsflasche und fange das Gas über Wasser auf (NB. das anfangs erscheinende Gas mufs entfernt werden, und erst, wenn alle atmosphärische Luft entwichen ist, fängt man das reine Gas auf, denn sonst könnten bei Verbrennungsversuchen gefährliche Explosionen entstehen). Oder man bringe Eisendraht, kleine eiserne Nägel und Eisenfeile in die Mitte eines an beiden Enden offenen Flintenlaufs, lege ihn horizontal in einen Windofen, befestige an ein Ende eine kleine Retorte mit Wasser, an das andere kitte man eine unter Wasser zu leitende Entbindungsröhre, erhitze den mittleren Theil des Flintenlaufs zum Rothglühen, bringe das Wasser in der Retorte zum Kochen, und fange das sich entwickelnde Gas in mit Wasser gefüllten Flaschen auf. Das erhaltene Gas wird mit Wasser gesperrt. Da das käufliche Zink oder Eisen stets kleine Quantitäten Kohle, zuweilen auch Schwefel enthalten, so ist das mit Hülfe derselben dargestellte Wasserstoffgas nie rein, es enthält eine eigenthümliche Kohlenwasserstoffverbindung, was ihm den unangenehmen Geruch gibt, von der man es reinigt, indem man das Gas durch concentrirte Schwefelsäure oder Kalilauge leitet, oder, nach *Döbereiner*, durch frisch ausgeglühte Holzkohle.

*Erklärung.* Das Wasser besteht aus Sauerstoff und Wasserstoff, kommt dieses mit leicht oxydabeln Stoffen unter günstigen Umständen in Berührung, so wird es zerlegt. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem oxydirbaren Körper und der Wasserstoff wird frei. Wenn Eisen (oder Zink) bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser in Berührung ist, so wirken beide Substanzen bei Ausschlufs der Luft kaum aufeinander, setzt man aber eine Säure zu, so wird die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff in dem Grade erhöht, dafs es das Wasser zersetzt, das Metall verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Oxyd, was sich mit der Säure vereinigt, und der Wasserstoff wird frei und entweicht als Gas, welches auf die angeführte Art aufgefangen wird. Kommt Wasser mit glühendem Eisen

in Berührung, so vermehrt das Feuer, ähnlich der Säure, die Affinität des Sauerstoffs zum Eisen und bewirkt die Zerlegung des Wassers, so entsteht Eisenoxyduloxyd und Wasserstoff wird frei. Nimmt man anstatt der Schwefelsäure eine Wasserstoffsäure, so wird nicht das Wasser, sondern die Säure zerlegt, das Metall verbindet sich mit dem Radikal der Wasserstoffsäure zu einem Haloidsalz (§. 482), und der Wasserstoff der Säure entwickelt sich. — Ueber die Zerlegung des Wassers durch Elektricität siehe a. o. a. O. (Wasserzersetzung durch atmosphärische Elektricität.)

§. 188. Die *Eigenschaften* des Wasserstoffs sind: Es ist ein farbloses Gas, das spec. Gew. ist = 0.0688, oder 14²/₅mal leichter als atmosph. Luft und 16mal leichter als Sauerstoffgas; 100 rheinl. Kubikzolle wiegen 2,42 Gran (Anwendung dieses Gases zur Füllung der Luftballone); geschmack- und geruchlos (das gewöhnliche aus unreinen Metallen erhaltene Wasserstoffgas ist nur 9—12mal leichter wie atmosphärische Luft). Es hat im Verhältnifs zu seiner Dichtigkeit die stärkste lichtbrechende Kraft unter den Gasarten, sie verhält sich zur lichtbrechenden Kraft der atmosphärischen Luft = 0,47, oder, im Verhältnifs ihrer Dichtigkeit = 6,89 : 1. Es ist sehr verbrennlich, kann aber das Verbrennen selbst nicht unterhalten. (Ein brennendes Licht in eine Flasche mit Wasserstoffgas getaucht, erlischt und entzündet sich wieder beim Herausziehen am Rande des brennenden Gases.) Da unter allen Körpern der Wasserstoff die gröfste Menge Sauerstoff aufnimmt, so entwickelt er beim Verbrennen die meiste Wärme, aber nur wenig Licht; ist unathembar. Thiere ersticken sehr schnell im Wasserstoffgas; mit atmosphärischer Luft gemengt, läfst es sich einige Zeit einathmen.

Seine *Prüfung auf Reinheit* erhellt zum Theil aus den angeführten Eigenschaften. Es mufs das gehörige specifische Gewicht besitzen, geruchlos seyn, mit ½ Maafs reinem Sauerstoffgas gemengt, durch Entzündung im Voltaischen Eudiometer, oder mit Platinschwamm in Berührung gesetzt, gänzlich zu Wasser verbrennen.

*Medicinische Anwendung.* Das Wasserstoffgas soll, in Verbindung mit atmosphärischer Luft eingeathmet, die Stimme heller und reiner machen. Nach *Bischof* soll es erheitern, das Gesicht schärfen, die Muskelkraft und den Puls schwächen, das Blut entsauerstoffen, später Schwindel verursachen.

## *Wasserstoff und Sauerstoff.*

### *Wasser (Aqua).* Formel: $H_2O$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 2 At. Wasserstoff | = 12,479 |
| 1 At. Wasser | = 112,479 |

Das Wasser nimmt bei weitem den gröfsten Theil der Erdoberfläche als Meer ein, kommt ferner sehr häufig als Quell-, Flufs- und Regenwasser vor, ist als Dampf und Wolken in der Luft verbreitet; in fester Form (als Eis) enthalten es viele trockne Säuren, Basen und Salze; so wie alle lebende Organismen Wasser enthalten.

Das Wasser bildet sich beim Zusammentreffen von Sauerstoff und Wasserstoff unter Einflufs von Licht und Wärme, oder Elektricität (auch

durch rasche Compression vereinigen sich beide Gasarten zu Wasser, wahrscheinlich wegen der dabei freiwerdenden Wärme und Licht, wohl auch Elektricität). — Ohne Einwirkung einer dieser Potenzen vereinigen sich beide gemengte Gasarten in der Regel nicht zu Wasser. Neuere Erfahrungen zeigten jedoch, daſs schwammiges Platin, welches man durch gelindes Glühen des Platinsalmiaks (Platinchlorid-Chlorammoniums) erhält, die Vereinigung beider Gasarten zu Wasser bei *gewöhnlicher Temperatur* bewirkt. Taucht man einen solchen Platinschwamm in Knallgas, so fängt er schnell an zu glühen und im Augenblick erfolgt die Explosion; auch in einem Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft kommt der Platinschwamm bald zum Glühen und bewirkt öfter Explosionen. Läſst man einen Strom Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft auf Platinschwamm streichen, so kommt dieser schnell ins Glühen und entzündet das Gas (Anwendung desselben als Feuerzeug anstatt der elektrischen Lampe). Selbst wenn in dem Gasgemenge nur wenig Wasserstoff im Verhältniſs zum Sauerstoff, oder umgekehrt wenig Sauerstoff im Verhältniſs zum Wasserstoff vorhanden ist, so bewirkt feinzertheiltes Platin, Platinschwamm oder eine dünne Haut von Platin, welche durch Zersetzung des Platinsalzes in einem Gefäſs sich an dessen Wandungen anlegte, oder Platinkügelchen, die man erhält, indem ein feuchtes Gemenge von Platinsalmiak und Thon geglüht wird *), die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, auch wenn das Gasgemenge durch den elektrischen Funken nicht mehr entzündet wird; *Döbereiner*. Minder energisch wirken sehr dünnes Platinblech und ganz feiner spiralförmig gewundener Platindraht. Eine Hauptbedingung zur Entzündung des Wasserstoffgases ist, daſs die Oberfläche des Platins vollkommen rein sey; wird durch längeren Gebrauch der Platinschwamm beschmutzt, so verliert er die Eigenschaft das Knallgas zu entzünden; auch Fett, mehrere Gasarten, Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoffdampf, vorzüglich aber *ammoniakhaltige Luft* vernichten nach *Böttger* schnell die Zündkraft des Platinschwamms; durch frisches Glühen, Eintauchen in Salzsäuredampf oder Salpetersäure und Erhitzen erhält es sie wieder. (Die Kautelen zur Verfertigung gut und dauernd zündenden Platinschwamms siehe bei Platin.) *Platinschwarz* (siehe Platin) bewirkt die Entzündung noch schneller, und bei diesem hindern ölbildendes Gas, Ammoniakgas u. s. w. die Entzündung nicht. Auch *pulveriges Iridium* wirkt kräftiger zündend auf das Gasgemenge als Platinschwamm; *Döbereiner*. Schwammiges Palladium wirkt ähnlich, doch schwächer. Auch andere feinzertheilte Metalle: Kobalt, Silber, Gold u. s. w., so wie andere poröse oder pulverige Körper: Bimsstein, Bergkrystall, Glas, Porcellan, bewirken, wenn sie bis auf einen bestimmten Grad, jedoch nicht bis zum Glühen, erhitzt werden, die Vereinigung beider Gasarten. Die Erklärung dieser merkwürdigen Eigenschaft ergibt sich leicht aus dem Verhalten des Platinschwarzes; dieses Präparat unterscheidet sich von dem Platinschwamm und dem auf nassem Wege durch Zink niedergeschlagenen Platin lediglich durch den Zustand einer auſserordentlich groſsen Zertheilung. Nach den Versuchen *Döbereiner's* absorbirt 1 Kubikzoll Platinschwarz 253 Kubikzoll Sauerstoffgas. Da das specifische Gewicht des reinen Platins 21½ bis 22 und das des Platinschwarzes etwa 16 ist, so geht daraus hervor, daſs in 1 Kubikzoll Platinschwarz etwa ¼ Kubikzoll nicht mit Metall ausgefüllt ist, und die absorbirten 253 Kubikzoll müssen in diesem Zwischenraume enthalten, das heiſst in einem etwa 1000mal kleineren Raume eingeschlossen seyn, als das Gas bei gewöhnlicher Temperatur und Luftdruck einnimmt. Denkt man sich 1000 Kubikzoll zusammengepreſst auf 1 Kubikzoll, so muſs dieser eine groſse Dichtigkeit als Wasser haben, es muſs, indem es seine Elasticität verloren hat, gewissermaſsen flüssig oder fest geworden seyn. Das Haupthinderniſs der Vereinigung zweier Gase,

*) Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 10. S. 361.

die sonst Verwandtschaft zu einander haben, ist das Streben ihrer Theilchen, sich von einander zu entfernen, und dieses Streben wird nun durch die Wirkung des Platins aufgehoben, weswegen ihrer Vereinigung kein Hinderuifs im Wege steht. Indem sich der Wasserstoff mit dem verdichteten Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, ist die unmittelbare Folge eine grofse Wärmeentwickelung, wodurch das Platin glühend und dadurch befähigt wird, das nachströmende Gas, oder die vorhandene Knallluft, zu entflammen Wie klein auch die Oberfläche des Platins seyn mag, seine Fähigkeit Gase und namentlich Sauerstoff in den Zustand der Verdichtung zu versetzen, wodurch ihre Verbindung mit andern eingeleitet wird, hört defshalb nicht auf. Nur in den Fällen erfolgt keine Entflammung, wenn durch Ableiten der Wärme, durch die zu grofse Masse des Metalls, die Temperatur erniedrigt wird. — Es treten bei der Vereinigung immer 2 Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff, oder 1 Gewichtstheil des ersten und 8 Gewichtstheile des zweiten, zu Wasser zusammen. Sind beide Gasarten in dem genannten Verhältnifs gemengt und sie werden entzündet, so erfolgt die Vereinigung unter starker Explosion und Feuerentwicklung (*Knallgas* — Anwendung dieser Verbindung als Gebläse siehe S. 201; hierdurch ist man im Staude, einen der höchsten Hitzgrade hervorzubringen; das Knallgas brennt bei diesem Gebläse selbst unter Wasser fort; *Skidimore*). Strömt das Wasserstoffgas durch eine feine Röhre in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft, und man entzündet es, so brennt es mit sehr blasser Flamme, *lumen philosophicum*. Wird eine etwas hohe enge Glasglocke oder ein Cylinder über die Flamme gehalten, so fängt das Glas häufig an zu tönen, *chemische Harmonika*. (Man bringt denselben Ton hervor, wenn ein gewöhnliches Medicinglas zu $^3/_4$ mit Wasserstoff und $^1/_4$ mit atmosphärischer Luft gefüllt, und das Gasgemenge angezündet wird, indem man die Mündung des Glases abwärts hält. — Ueber die Ursache dieses Tönens siehe auch Magaz. f. Pharm. Bd. 19. S. 229.) — Beim Verbrennen aller wasserstoffhaltigen Körper, z. B. organischer Substanzen, bildet sich jederzeit Wasser.

§. 489. Da das Wasser ein Lösungsmittel sehr vieler Substanzen ist, so liefert uns die Natur dasselbe nie chemisch rein, auch zum pharmaceutischen Gebrauch ist es häufig nicht so anwendbar. Am reinsten ist das Regen- und Schnee-Wasser, weniger rein das Flufswasser; Quell- oder Brunnenwasser ist meistens unreiner als Flufswasser *). Sehr viele fremdartige Theile enthalten die Mineralquellen und das Meerwasser gelöst. Zu vielen pharmaceutischen Operationen mufs daher das Wasser gereinigt werden. Dieses geschieht durch die Destillation (§. 420.). — Ueber Reinigung des trüben fauligen Wassers durch Alaun und Thierkohle. — Trinkbarmachen des Meerwassers durch Druck und Filtration; ferner durch künstliche Eisbildung.

§. 490 Das reine Wasser hat folgende *Eigenschaften*. Es ist eine farblos durchsichtige, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare, geschmack- und geruchlose, weder sauer noch basisch reagirende Flüssigkeit, deren specifisches Ge-

*) Eine Ausnahme machen die Quellen, welche in Sand- oder Granitgebirgen, überhaupt in Gebirgsarten entstehen, welche dem Wasser wenig lösliche Theile darbieten, so ist z. B. das laufende Quellwasser bei Heidelberg meistens sehr rein; es enthält nur Spuren fixer Theile gelöst, und ist darum zum pharmaceutischen Gebrauch ohne weitere Reinigung anzuwenden

wicht = 1 angenommen wird. (Ein Kubikzoll Wasser wiegt bei 12¼° R. 289,34 Gran; der Kubikfufs wiegt also 86,8 Pfund Medicinal-Gewicht oder 65,1 Pfund Civil-Gewicht. (Nach *Körner* wiegt der rheinl. Kubikzoll Wasser bei 10° R. 287,8288 Gran, *Trommsdorff* n. Journ. Bd. 7. St. 1. S. 260.) Es ist sehr wenig compressibel, unter 0° R. oder +32° F. wird es fest, gefriert. (Der Gefrierpunkt ist zuweilen weit niederer, s. die S. 165 angef. Anomalien bei der Krystallisation.) Die Kerngestalt des Eises ist die regelmäfsige sechsseitige Säule, es krystallisirt in doppeltsechsseitigen Pyramiden, Tafeln oder sternförmig (Schnee) u. s. w. Beim Gefrieren (eigentlich schon kurz vor dem Gefrieren S. 92 *) dehnt es sich aus, daher das Eis leichter als Wasser ist, es verhält sich das specifische Gewicht des Eises zum Wasser ungefähr = 9 : 10. (Sprengen der Gefäfse, wenn Wasser in denselben gefriert. Nothwendigkeit wässerige Flüssigkeiten im Winter an einen temperirten Ort zu bringen, und das Wasser aus den Gefäfsen, welche in der Kälte stehen, auszuschütten.) Das Wasser ist bei allen Temperaturen, selbst als Eis, flüchtig, es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 80° R. oder 212° F., oder 100° C., wenn immer hinreichend neue Wärme zugeleitet wird, und verwandelt sich in einen unsichtbaren Dampf, welcher den 1700fachen Raum des Wassers, woraus er entstanden ist, einnimmt. (Grofse Gewalt desselben S. 95.) Das specifische Gewicht des Wasserdampfs ist, wenn atmosphärische Luft = 1 angenommen wird, 0,6201 (die Dichtigkeit des Wasserdampfs s. S. 70).

*Prüfung auf Reinheit.* Das Wasser mufs farblos, klar, geschmack- und geruchlos seyn; darf nicht auf Pflanzenfarben (Lakmus, Rhabarber u. s. w.) reagiren, weder mit der Lösung des salpetersauren Silberoxyds, noch des salzsauren Baryts, oder kleesauren Kali's und Kalkwasser sich trüben, und ein Tropfen mufs sich, auf einem Silber- oder Platinblech verdampft, ohne einen sichtbaren Fleck zu lassen, vollständig verflüchtigen.

Obgleich die Vereinigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs unter der heftigsten Feuerentwickelung stattfindet und das indifferenteste Produkt erzeugt wird, welches die grofse gegenseitige Affinität beider Bestandtheile darthut, so wird das Wasser dennoch leicht durch andere Affinitäten zerlegt. Es wird zerlegt durch Elektricität (S. 108—115); Metalle, welche sehr grofse Affinität zum Sauerstoff haben, wie die leichten Metalle, und Mangan zerlegen es schon bei gewöhnlicher Temperatur; Kohle, Eisen, Zink u. a. zerlegen es in der Glühhitze; wird den leicht oxydabeln schweren Metallen Säure zugesetzt, so zerlegen sie es schon bei gewöhnlicher Temperatur (s. Wasserstoffbereitung S. 207). — Die Zerlegung des Wassers durch Chlor, Phosphor- und Schwefel-Metalle wird bei diesen Körpern abgehandelt. — Umgekehrt entzieht der Wasserstoff in der Hitze vielen Metalloxyden (Eisen-, Kupfer-Oxyd, arseniger Säure u. a.) und Säuren, schwefelsauren Salzen u. s. w. den Sauerstoff, reducirt sie und bildet Wasser; *Berzelius, Pagenstecher, Arfwedson, Rose* u. A. Daher der Wasserstoff häufig zu Metallreductionen angewendet wird.

§. 491. Das Wasser absorbirt alle Gasarten, jedoch, nach der Natur derselben, in sehr verschiedener Menge.

---

*) Nach *Hallström* ist die gröfste Dichtigkeit des Wassers bei 3,28° R., nach *Muncke* bei 3,604°. (Vgl. auch die Tafel von *Markiewicz* in *Poggendorffs* Ann Bd. XIX. S 135. und *Stampfers* Versuche ebendas. Bd. XXI. S. 75.)

Die Absorbtion wird vermehrt durch Erkältung und Druck (Anwendung der Compressionspumpe hiezu, s. Wörterbuch d. Chemie von *Poggendorff* u. *Liebig* den Artikel *Absorbtion*). — Erhöhung der Temperatur, Luftverdünnung, so wie Lösen fester Körper, welche die Gasarten nicht chemisch binden (Zucker, Salze), hebt die Verbindung zum Theil oder ganz auf. (Ueber Absorbtion der Gasarten und Dämpfe durch tropfbare Flüssigkeiten vgl. *Graham* in *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 23. S. 250, u. Mag. f. Pharm. Bd. 22. S. 328.) — Die officinellen Verbindungen der Gasarten mit Wasser werden ausführlich bei den vorkommenden Körpern abgehandelt.

§. 492. Zu den einfachen Körpern zeigt das Wasser nur wenig Affinität, dagegen verbindet es sich oft sehr innig mit zusammengesetzten Körpern. Hydrate, Halhydrate, Krystallwasser siehe §. 160, 469, 472.

Das Wasser ist das allgemeinste und wichtigste Auflösungsmittel einer grofsen Anzahl von Materien. — Mehrere Körper, welche starke Affinität zum Wasser haben, ziehen es aus der Luft an und zerfliefsen; zerfliefsliche Substanzen (S. 148. — Ueber die Zunahme der Löslichkeit der Salze mit der Temperaturerhöhung und die Anomalien siehe S. 41; auch wird bei den einzelnen Körpern das Nähere über ihre Löslichkeit angeführt).

Das Wasser spielt überhaupt eine der wichtigsten Rollen in der Natur (ist Salzbase oder Säure, je nach der Natur des Körpers, mit dem es verbunden ist). Der Geschmack und andere Reactionen der Körper, so wie die Affinität, hängt häufig von der Gegenwart des Wassers ab. — Ohne Wasser wäre kein organisches Leben möglich.

*Medicinische Anwendung* findet das Wasser als Eis zu Umschlägen (auch innerlich); als kaltes und warmes Wasser zu Umschlägen und Bädern (Douche, Begiefsen u. s. w.). Auch innerlich wird kaltes und heifses Wasser als Medicament angewendet (*Cadet's* Mittel gegen Gicht), als Dampf zu Dampfbädern und innerlich (Einathmen des warmen Dampfs bei anfangenden Catarrhen; vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 10. S. 288).

## *Wasserstoffhyperoxyd.* Formel $H_2 O_2$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Sauerstoff | = 200,00 |
| 2 At. Wasserstoff | = 12,479 |
| 1 At. Wasserstoffhyperoxyd | = 212,479. |

*Synonyme.* Oxydirtes Wasser, tropfbarflüssiger Sauerstoff, aqua oxygenata.

Das Wasser verschluckt nur wenig Sauerstoff, bei gewöhnlichem Luftdruck ungefähr $\frac{1}{27}$ bis $\frac{1}{14}$ seines Volumens; alles der Luft ausgesetzte Wasser enthält daher etwas Sauerstoff, welcher zur Unterhaltung des Lebens der in Wasser lebenden Thiere, Fische u. s. w. nothwendig ist; durch verstärkten Druck kann es jedoch in der Kälte bis $\frac{1}{2}$ Volumen aufnehmen. — *Thenard* machte aber 1818 die wichtige Entdeckung, dafs das Wasser sich mit weit mehr, nämlich noch einem Atom Sauerstoff verbinden kann.

*Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds.* Bariumhyperoxyd reibt man mit wenig Wasser zu einem Brei an, und trägt es in kleinen Portionen in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert wurde, das mit einer kaltmachenden Mischung umgeben ist, die Auflösung erfolgt

*ohne Brausen.* Man schlägt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure nieder, trägt wieder Bariumhyperoxyd hinzu, und fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure. Durch Filtriren und Pressen des Rückstandes sondert man den Schwerspath von der Flüssigkeit, fährt mit Zusatz von Bariumhyperoxyd, Abscheiden durch Schwefelsäure u. s. w. wie angegeben worden ist, noch 4—6mal, überhaupt so lange als sich Bariumhyperoxyd in der Flüssigkeit ohne Brausen auflöst, fort. Die salzsäurehaltige Flüssigkeit wird mit schwefelsaurem Silberoxyd versetzt, bis alle Salzsäure ausgeschieden ist. Man befreit die Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen von dem erzeugten Hornsilber, und setzt derselben so lange im Wasser gelöschten Baryt zu, bis alle Schwefelsäure abgeschieden ist. Weit bequemer ist die Darstellung nach *Pelouze* mit Flufssäure, Fluorsiliciumwasserstoffsäure oder Phosphorsäure. Man trägt in diese verdünnten Säuren bei sehr niedriger Temperatur feinzerriebenes Bariumhyperoxyd, es entsteht Fluorbarium, Fluorsiliciumbarium oder phosphorsaurer Baryt, welche Verbindungen im Wasser nicht löslich sind. Wenn die Sättigung sehr vorsichtig geschieht, so darf die Flüssigkeit weder Baryt, noch eine dieser Säuren enthalten. Das Filtrat ist jetzt eine Verbindung von Wasser und Sauerstoff. Um davon so viel als möglich noch Wasser zu entfernen, wird es unter der Luftpumpe in einem offenen Gefäfse neben einer Schale Vitriolöl durch Evacuiren verdunstet (S. 169), bis sich Sauerstoffgas anfängt zu entwickeln. Bei dieser umständlichen Arbeit ist die gröfste Vorsicht nöthig, die Mischung mufs beständig möglichst kalt gehalten, und besonders darauf gesehen werden, dafs keine überschüssige Base in der Flüssigkeit sey; scheiden sich, nach dem Filtriren und Saturiren, beim Abdunsten braune Flocken, Eisen- und Mangan-Oxyd u. s. w. aus, welches auch bei möglichst reinem Baryt der Fall ist, so müssen diese *sogleich* durch Ablagern und Filtriren entfernt werden. (Ausführlichere Beschreibung der Arbeit siehe in *Gilbert's* Annalen, Jahrgang 1820, 1. St. S. 1 ff. *Schweigger's* Journ. Bd. 24. S. 260 ff. *Gmelin's* Chemie S. 235 ff. *Berzelius* Chemie S. 321 ff.) Möglichst concentrirt enthält das Wasser nach *Thenard* sein 475faches Volumen Sauerstoffgas.

Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es ist eine tropfbare, farblosdurchsichtige Flüssigkeit von Syrupdicke und 1,453 specifischem Gewicht, gefriert noch nicht bei —24° Reaumur. Geruchlos nach *Thenard* (nach *Berzelius* von schwachem widerlichen Geruch, dem Bleichwasser [unterchlorigsaurem Kalke] ähnlich) und von eigenem ekelerregenden bitterherben Geschmack. Röthet nicht Lakmus, bleicht und zerstört Pflanzenfarben. — (Anwendung desselben zum Vertilgen der Flecken in Zeug, Papier.) Auf die Oberhaut gebracht, macht es einen weifsen Fleck, und erregt eine stechende Empfindung, welche Erscheinungen bald vorübergehend sind.

Diese Verbindung ist überaus leicht zersetzbar; die geringste Veranlassung reicht oft hin, den Sauerstoff plötzlich, zum Theil unter *Explosion* und *Licht-* und *Wärme-Entwickelung*, entweichen zu machen! Wird die Flüssigkeit erwärmt, so entweicht der Sauerstoff unter Aufbrausen. Bringt man Kohle oder mehrere Metalle, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer u. s. w., auch Metalloxyde, basische und Hyperoxyde, z. B. Braunstein, damit in Berührung, so entweicht der Sauerstoff plötzlich. Auch mehrere Salze, wie kohlensaures Natron, Kochsalz, Salmiak, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefel- und salz-saures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd u. s. w., wirken zerlegend darauf ein. Am heftigsten wirkt unter allen Körpern *Silberoxyd*; dieses bewirkt die Zersetzung der concentrirten Verbindung unter der heftigsten Explosion und Feuerentwickelung, wobei das *Silberoxyd selbst reducirt wird*; auch andere Metalloxyde werden hiebei ganz oder zum Theil desoxydirt. Andere Körper, wie Selen, Kalium, Arsenik, mehrere Schwefelmetalle u. s. w. werden hiebei oxydirt. Der thierische Faserstoff und andere thierische Theile zerlegen ebenfalls diese Verbindung, ohne dafs sie selbst dabei eine Veränderung erleiden. — Eine Erklärung dieser merkwürdigen Erschei-

nung ist zur Zeit nicht möglich; die bis jetzt versuchten Hypothesen wollen Elektricität, welche bei räthselhaften Erscheinungen jetzt fast überall aushelfen mufs, als Hauptagens erkennen.

Das mit mehr Wasser verdünnte Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich weniger leicht. Desgleichen verhindern Zusatz von Säuren die leichte Zersetzbarkeit desselben, während basische Substanzen sie befördern.

Bis jetzt hat diese Verbindung noch keine medicinische Anwendung gefunden, es leidet jedoch keinen Zweifel, dafs sie ein höchst wirksames Arzneimittel seyn mufs, und vielleicht, besonders wenn die Bereitungsart derselben vereinfacht wird, bald in den Arzneischatz aufgenommen wird. — Ganz neuerlich versuchte man jedoch, es gegen die Cholera zu gebrauchen.

Das *Wasserstoffgas* verbindet sich mit Wasser ebenfalls nur in geringer Menge; ungefähr $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{22}$ Volumen nimmt das Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck und Temperatur auf. Die Verbindung ist leicht zersetzbar.

Nach *Kastner* soll man Wasser mit Wasserstoff verbinden können, wenn man in mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigtes Wasser metallisches sehr fein zertheiltes Kupfer legt, es soll auf diesem Wege ein Wasserstoffsuboxyd und Schwefelmetall gebildet werden, allein das Kupfer bleibt vollkommen blank und selbst nach Monaten ist der Geruch des Schwefelwasserstoffs nicht verschwunden.

## *III. Stickstoff.* Symb. N.

1 Atom = 88,52. 2 Atome Stickstoff ($N_2$) = 1 Aequivalent Stickstoff.

*Synonyme.* Salpeterstoff (nitrogenium), Salpeterluft, verdorbene Luft, Alcaligen. Azot.

Die Erfahrung, dafs atmosphärische Luft durch Verbrennen und Athmen verdorben und zur Unterhaltung von beiden untauglich werde, ist schon sehr alt. Man hielt die Luft nach *Stahl's* Ansicht für phlogistisirt (S. 203). *Dr. Rutherford in Edinburg* bewies 1772 die Eigenthümlichkeit des Stickstoffs. 1775 erkannten *Scheele* und *Lavoisier* die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft aus Stickstoff und Sauerstoff.

Der Stickstoff macht gegen $\frac{4}{5}$ der atmosphärischen Luft aus. Er ist das Radikal der Salpetersäure, Bestandtheil des Ammoniaks; ferner ist er in vielen organischen Stoffen, besonders den organischen Alkalien und vielen thierischen Substanzen enthalten, von welchen er einen wesentlichen Bildungstheil ausmacht.

§. 493. Man erhält den Stickstoff am leichtesten aus der atmosphärischen Luft, durch Entfernung des Sauerstoffs, mittelst leicht oxydabler Körper. Phosphor wird in einer mit Wasser gesperrten, mit Luft gefüllten Glasglocke entzündet; oder man setzt Bleiamalgam, feuchte Schwefelalkalien, ein Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser befeuchtet, in einen eingeschlossenen Raum von atmosphärischer Luft, läfst diese Substanzen unter Schütteln so lange damit in Berührung, als sie noch Sauerstoff absorbiren, oder man verpufft atmosphärische Luft mit der gehörigen Menge ($\frac{2}{5}$ Vol.) Wasserstoffgas, oder bringt das Gemenge mit Platinschwamm in Berührung; der Kohlensäuregehalt wird durch Alkalien entfernt, oder man leitet Chlorgas durch wässeriges Ammoniak. Nach *Döbereiner* erhält man Stickgas, wenn ein Ge-

menge von 1 Theil Salpeter und 20 Theilen feingepulverter Eisenfeile im pneumatischen Apparate über der Weingeistlampe erhitzt und das Gas aufgefangen wird. *Soubeiran* erhitzt ein Gemenge von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Salpeter und wäscht das sich entwickelnde Gas mit etwas Kalilösung. Auch beim Zusammenbringen von Chlor und Aetzammoniak wird viel Stickgas frei.

*Erklärung.* Die genannten Stoffe entziehen der atmosphärischen Luft den Sauerstoff und lassen das Stickgas rein zurück. Das Eisen zerlegt in der Hitze die Salpetersäure des Salpeters vollständig, oxydirt sich und Stickgas wird frei. Beim Erhitzen von Salmiak und Salpeter bildet sich aus dem Sauerstoff der Salpetersäure mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser, Salzsäure tritt an das Kali zu Chlorkalium, und der Stickstoff des Ammoniaks so wie der Salpetersäure wird frei. Das gleichzeitig sich entwickelnde Stickoxydul, Stickoxyd und Chlor wird durch wässeriges Kali entfernt. Chlor zerlegt das Ammoniak, indem es ihm den Wasserstoff entzieht und Salzsäure bildet.

§. 494. Die *Eigenschaften* des Stickstoffs sind: Es ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, etwas leichter als atmosphärische Luft, verhält sich zu derselben wie 0,976 : 1, oder ist 854mal leichter als Wasser; seine lichtbrechende Kraft verhält sich zu der der atmosphärischen Luft = 1,02 : 1,00. Unterhält nicht das Verbrennen, nicht entzündlich, unterhält nicht die Respiration; reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Die Affinität des Stickstoffs zu den übrigen Stoffen ist sehr gering, er verbindet sich mit keinem einfachen Stoffe unmittelbar, aufser in dem Momente, wo er aus einer andern Verbindung frei wird (in Statu nascenti). Seine Verbindungen werden meistens sehr leicht, durch geringe Veranlassungen, nicht selten plötzlich, unter Explosion aufgehoben. — Er verhält sich also höchst indifferent. Macht somit eine wesentliche Ausnahme von allen übrigen nicht metallischen Stoffen. — Das Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr $\frac{1}{24}$ seines Volumens an Stickgas.

### *Stickstoff und Sauerstoff.*

§. 495. Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in 5 verschiedenen Verhältnissen und bildet *Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure, Untersalpetersäure* und *Salpetersäure.*

Die *atmosphärische Luft,* welche unsern Erdball umgibt, ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gasgemenge; unterhält das Verbrennen, ist athembar, und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben. Das specifische Gewicht derselben ist, Sauerstoff = 1 angenommen, 0,9, oder das Gas ist 826mal leichter als Wasser. (Die fernern physischen Eigenschaften desselben sind S. 29 ff. abgehandelt.) Besteht aus 79 Volumen Stickgas und 21 Volumen Sauerstoffgas; dem Gewichte nach aus 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff, also nahe 1 Atom Stickstoff + $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff. Aufserdem enthält die Luft eine veränderliche Menge (ungefähr $\frac{1}{2000}$ Vol.) kohlensaures Gas, Wasserdampf, riechende organische Theile, Miasmen u. s. w.

Den Kohlensäuregehalt der Luft kann man nach *Saussure* bestimmen,

wenn man ein gemessenes Volumen Luft mit Barytwasser in Berührung läfst, und aus dem gebildeten kohlensauren Baryt die Kohlensäure berechnet.

Zur Schätzung des Wassergehalts dienen besondere Instrumente, Hygrometer; eines der gebräuchlichsten ist *August's* Psychrometer. Dieses Instrument besteht aus zwei genau mit einander übereinstimmenden Thermometern, von denen die Kugel des einen beständig nafs erhalten wird. Letzteres geschieht, indem man sie mit einem Musselinläppchen umwickelt, dessen Ende in einem mit Wasser gefüllten Gefäfse hängt. Aus der Differenz der beiden Thermometer läfst sich der Wassergehalt der Luft berechnen. Man hat Tafeln entworfen, welche den Wassergehalt geben, wenn man die Differenz kennt (s. Ann. d. Pharm. B. XIII. S. 360).

*Brunner* bestimmt den Wassergehalt direct, indem er eine gewisse Quantität Luft durch eine Röhre streichen läfst, welche mit Asbest angefüllt ist, von innen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Diese Röhre wird vor dem Versuche gewogen und mit einem grofsen Gefäfs mit Wasser luftdicht verbunden, das man vermittelst eines Hahnes oder eines Hebers ausfliefsen läfst. Das Wasser, welches ausfliefst, wird ersetzt durch sein gleiches Volumen Luft, was auf keine andere Art in die Flasche gelangen kann, als durch die Asbeströhre; indem sie an die Schwefelsäure ihr Wasser abgibt, erhält man durch die Gewichtszunahme dieser Röhre das Gewicht des Wassers. Das ausfliefsende Wasser wird sorgfältig gemessen, und sein Volumen gibt genau das Volumen der Luft, dessen Wassergehalt man bestimmt hat.

Das angegebene Verhältnifs von Stickstoff und Sauerstoff ist überall und immer in der atmosphärischen Luft unveränderlich dasselbe. Selbst in Räumen, wo viele Menschen oder Thiere athmen, oder wo Kohle, organische Stoffe u. s. w. verbrennt werden, verändert sich dieses Verhältnifs nicht, wenn die Räume nicht hermetisch verschlossen sind, z. B. in Zimmern, Ställen, Fabriken, Brandstätten u. s. w. — Wegen diesem immer gleichbleibenden Verhältnifs von Stickstoff und Sauerstoff halten mehrere Chemiker die atmosphärische Luft für ein Suboxyd des Stickstoffs, während andere sie für ein Gemenge ansehen. Letztere stützen ihre Meinung besonders darauf, dafs die atmosphärische Luft leicht künstlich dargestellt werden kann, wenn man Stick- und Sauerstoff in dem angegebenen Verhältnisse mengt, wobei weder Raumveränderung noch sonst eine merkliche Qualitätsveränderung der Gasarten wahrgenommen wird, und weil sich der Sauerstoff so leicht von dem Stickstoff trennen läfst, so dafs sogar eine höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs, das Salpetergas, ihm denselben entzieht (S. 218), welches gegen alle Analogie ist.

Früher glaubte man, das Verhältnifs von Stickstoff und Sauerstoff in der atmosphärischen Luft sey nicht aller Orten gleich, und werde durch die auf der Erde vorgehenden chemischen und organischen Processe, wobei viel Sauerstoff absorbirt wird, abgeändert, wodurch die Luft selbst in ihrer Güte, Tauglichkeit zum Athmen u. s. w., verändert werde. Man erfand deshalb Instrumente, mit welchen der Sauerstoffgehalt der Luft erforscht wird. Diese heifsen *Luftgüte-Messer*, *Eudiometer*, *Sauerstoff-Messer*; gewöhnlich kalibrirte Glasröhren mit Abtheilungen; die bekanntesten sind:

1) Das *Fontanaische*; wo Stickoxyd (Salpetergas) die eudiometrische Substanz ist.

2) Das *Berthollet'sche* oder *Achard'sche*; wo langsam verbrennender Phosphor zur Entfernung des Sauerstoffs angewendet wird.

3) Das *Reboul'sche*; hier wird der Sauerstoff der Luft durch rasch verbrennenden Phosphor entzogen.

4) Das *Scheel'sche*; eine wässerige Schwefelkalilösung wird mit der Luft in Berührung gesetzt.

5) Das *Davy'sche*; mit Salpetergas geschwängerte Eisenvitriollösung dient als eudiometrische Substanz.

6) Das *Volta'sche;* der Sauerstoff wird der Luft durch Verbrennen mit Wasserstoff, mittelst des elektrischen Funkens, entzogen.

7) Das *Döbereiner'sche;* man bringt in das Gemenge von atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas frisch geglühten Platinschwamm, welcher die Wasserbildung veranlafst (S. 208).

8) Das *Brunner'sche;* man läfst ein gewisses Luftvolumen durch eine lange Röhre streichen, welche Phosphor und phosphorige Säure enthält.

Neuerdings wendet *Saussure* zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft feinzertheiltes Blei (feinen Bleischrot) an, den er mit Wasser befeuchtet in einem wohlverschlossenen Gefäfse mit Luft 3 Stunden lang schüttelt. Der Sauerstoff wird vollkommen absorbirt, die Volumverminderung drückt den Gehalt im Volumen aus.

*Gay-Lussac* bringt in eine Röhre mit Salz- oder Schwefelsäure befeuchtetes Kupfer, von welchem der Sauerstoff schnell und vollkommen absorbirt wird.

Es wird eine *bestimmte* Menge atmosphärische Luft in das Instrument gebracht, die eudiometrische Substanz zugelassen, oder umgekehrt. Der Apparat wird mit Wasser oder Quecksilber gesperrt oder sonst fest verschlossen. Bei Nro. 1 läfst man Salpetergas so lange in bestimmten Mengen zu einer gewissen Menge Luft treten, als noch Bildung von rothen Dämpfen und Raumverminderung sich zeigt. Es bildet sich salpetrige und Salpetersäure in unbestimmten Verhältnissen, welche vom Wasser absorbirt werden. Der Sauerstoffgehalt kann $1/5$ bis $1/3$ der verschwundenen Gasmenge betragen, daher dieses Eudiometer sehr unsicher ist. — Bei Nro. 2, 3, 4 u. 5 ist die verschwundene Luft nur Sauerstoff. Diese Substanzen entziehen denselben der Luft und lassen Stickgas rein zurück (siehe auch S. 214). Das Volta'sche Eudiometer ist das jetzt am meisten gebräuchliche, weil sich schnell und sicher damit experimentiren läfst. An dem einen verschlossenen Ende der kalibrirten Glasröhre sind in das Innere reichende Metalldrähte (von Platin) angebracht, deren Spitzen ungefähr 1''' von einander abstehen. Man bringt eine bestimmte Menge Luft in die Röhre und setzt Wasserstoffgas ($1/2$ Maafs) zu. Die Röhre wird am andern Ende geschlossen, oder mit Wasser oder Quecksilber gesperrt und das Gasgemenge durch den elektrischen Funken entzündet. Der Sauerstoff ist $1/3$ des verschwundenen Gasgemenges, denn es verbinden sich immer 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu Wasser (S. 70).

| | |
|---|---|
| Die Luft in der Röhre betrage | 80 Vol. |
| man läfst hinzu Wasserstoffgas | 36 — |
| und hat im Ganzen | 116 Vol. |
| Nachdem man einen elektrischen Funken hat hindurch schlagen lassen bleiben | 65,6 |
| es sind mithin verschwunden | 50,4 |

man dividirt diese Zahl durch 3 und hat 16,8 Sauerstoff in 80 Luft oder 21 in 100.

Dieses Instrument dient überhaupt zur Untersuchung vieler Gasarten. Verbrennliche Gasarten werden mit Sauerstoff, sauerstoffhaltige mit Wasserstoff gemengt und verpufft. Beim *Döbereiner'schen* Eudiometer, welches noch empfindlicher ist, wird Platinschwamm oder Platin-Thonkügelchen, die man durch Glühen eines Gemenges von 4 Platinsalmiak und 1 Pfeifenthon erhält, und welches vor dem Versuch jedesmal schwach geglüht werden mufs, in das Gemenge von atmosphärischer Luft und überschüssigem Wasserstoffgas gebracht. Dieses bewirkt die Wasserbildung zum Theil mit, zum Theil ohne sichtbare Verbrennung, selbst dann noch, wenn sehr wenig Sauerstoff im Verhältnifs zum Wasserstoff (oder umgekehrt) vorhanden ist, wo der elektrische Funken keine Entzündung mehr veranlafst. Auch eine mit einem dünnen Hauch von Platin innen überzogene Glasröhre thut dieselben Dienste, selbst dann, wenn es feucht ist. Von der ver-

schwundenen Gasmenge ist hier ebenfalls ⅕ für Sauerstoff zu nehmen. — Die *Brunner'sche* Phosphorröhre wird mit dem vorher beschriebenen Apparate zu Bestimmung der Feuchtigkeit der Luft in Verbindung gesetzt, die Gewichtszunahme der Phosphorröhre gibt den Sauerstoffgehalt und die Menge des ausgeflossenen Wassers das Stickstoffgas, das man in Gewicht berechnet. Vor der Phosphorröhre mufs eine Asbeströhre mit Schwefelsäure angebracht seyn, weil sich sonst die Feuchtigkeit der Luft zu dem Sauerstoffgehalt derselben hinzuaddirt.

Die Methoden, den Sauerstoffgehalt der Luft vermittelst des Wasserstoffgases zu bestimmen, sind nicht ganz genau, wenn man nicht ganz reines Wasserstoffgas anwendet, enthält dieses, wie das aus gewöhnlichem Zink entbundene, eine Kohlenstoffverbindung, so ist die nach der Verpuffung entstehende Raumverminderung, wegen Bildung von kohlensaurem Gas, dem Verhältnifs von 2 : 1 nicht entsprechend.

Den Wassergehalt der Luft zeigen die *Hygrometer* an. Gewöhnlich poröse, elastische, organische Substanzen; Haare, Seide, Fischbein, Federkiele u. s. w., welche vermöge ihrer Haarröhrchenanziehung (S. 36) die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, anschwellen, und so damit in Verbindung stehende Zeiger in Bewegung setzen. (Anwendung der Samen von *Geranium* als Hygrometer nach *Stieffel.*) Besser sind die Hygrometer in Verbindung mit Thermometer. Man erkältet metallene Thermometerkugeln bis auf den Grad, wo sie anfangen in freier Luft mit Feuchtigkeit zu beschlagen; aus dem Unterschied der Lufttemperatur und der Temperatur des Thermometers berechnet man den Gehalt an Feuchtigkeit (*Berzelius* Lehrbuch der Chemie S. 384 ff. — *Daniell's* Schwefeläther-Hygrometer siehe in *Gilbert's* Annalen der Physik Band 65. S. 169 und 403). — Ueber *Atmometer.* — Organische Substanzen entdecken die Dämpfe von Vitriolöl, was davon geschwärzt wird. Reinigung der Luft von Miasmen, Schwefelwasserstoff, siehe Chlor, Salpetersäure.

Nach *Boussingault* enthält die atmosphärische Luft kleine Spuren von Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoffgas.

## *Stickoxydul.* Formel: $N_2 O$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = | 177,04 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Stickoxydul | = | 277,04 |

*Synonyme.* Oxydirtes oder oxydulirtes Stickgas, dephlogisticirtes Salpetergas, Lustgas.

Dieses Gas wurde von *Priestley* 1776 entdeckt, später von *Berthollet,* den *holländischen Chemikern* und *Davy* genauer erforscht. — Man erhält es, wenn reines neutrales salpetersaures Ammoniak, am besten mit Sand vermengt, in einem pneumatischen Apparate vorsichtig bis auf ungefähr 200° R. erhitzt und das Gas über warmem Wasser, oder einer wässerigen Kochsalzlösung aufgefangen wird. — Andere Bereitungsarten.

*Erklärung.* Das salpetersaure Ammoniak besteht aus gleichen Aequivalenten Ammoniak und Salpetersäure, oder aus 1 Atom der letztern ($N_2 O_5$) und 2 At. Ammoniak ($2 N_2 H_3$). 3 At. Sauerstoff der Salpetersäure treten bei der Zersetzung des Salzes an 6 At. Wasserstoff des Ammoniaks und bilden Wasser, während der Stickstoff der Salpetersäure und der des Ammoniaks mit den übrigen 2 At. Sauerstoff zu 2 At. Stickoxydul zusammentritt.

$$N_2 O_5 + N_2 H_6 = 2 N_2 O + 3 H_2 O$$

Die *Eigenschaften* dieses Gases sind: Es ist farblos; von 1,527 specifischem Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen. (Durch starken Druck und Erkältung läfst es sich *tropfbarflüssig* darstellen.) Hat einen eigenthümlichen angenehmen Geruch und süfsen angenehmen Geschmack. Nicht brennbar, unterhält aber das Verbrennen vieler

Körper; ein Licht brennt darin so lebhaft als in Sauerstoffgas, ein glimmender Span entzündet sich darin. Ist eine Weile (2 — 5 Minuten) athembar, bewirkt dann meistens einen angenehmen, oft bis zur gröfsten Fröhlichkeit übergehenden, kurzen Rausch, dann aber starke Abspannung (zuweilen bewirkt das Einathmen sehr unangenehme Zufälle, was aber von fremden Beimischungen, Chlor u. s. w. herrühren soll?). Reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Durch Luftzutritt wird es nicht verändert. — Es verbinden sich 1 Vol. Stickgas mit ½ Vol. Sauerstoffgas zu 1 Vol. Stickoxydul, also tritt Verdichtung um ⅓ ein. — Das Gas wird vom Wasser absorbirt, dieses nimmt fast sein gleiches Volumen bei gewöhnlicher Temperatur auf und erhält den Geruch und Geschmack des Gases. Geht Verbindungen ein mit schwefligsauren Salzen. Siehe schweflige Säure.

Bis jetzt ist dieses Gas noch nicht als Arzneimittel angewendet worden; verdient es aber in geeigneten Fällen. (In Amerika hat man bereits Versuche damit angestellt, die bei melancholischen Personen glücklich ausfielen.)

## *Stickoxyd.* Formel: $N_2\,O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = | 177,04 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. Stickoxyd | = | 377,04 |

*Synonyme.* Salpetergas, nitröse Luft.

Dieses Gas wurde schon von *Hales* bemerkt; *Priestley* untersuchte dessen Eigenschaften 1772 zuerst genauer. — Es bildet sich, wenn Ammoniakgas über, in einem Flintenlauf glühenden Braunstein geleitet wird; vorzüglich aber beim Zusammentreffen der Salpetersäure mit vielen verbrennlichen Stoffen. Am leichtesten erhält man es, indem Quecksilber, Kupfer u. s. w. in einem pneumatischen Apparate mit mäfsig verdünnter Salpetersäure übergossen und das bei gelinder Wärme sich entwickelnde Gas über Wasser aufgefangen wird.

Das Stickoxyd hat folgende *Eigenschaften:* Es ist ein farbloses Gas, von 1,0393 specifischem Gewicht, riecht unangenehm erstickend (der Geruch des Gases an sich ist wohl nicht zu erforschen, weil es sich in Berührung mit Luft sogleich verändert); ist nicht brennbar, unterhält nicht das Verbrennen organischer Körper; lebhaft brennender Phosphor, glühende Kohle und erhitztes Kalium brennen aber darin sehr lebhaft; giefst man in ein Glasgefäfs, was mit Salpetergas angefüllt ist, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, so läfst sich das Gemenge anzünden, es brennt mit einer schönen glänzenden blauen Flamme ab, unter Abscheidung von etwas Schwefel; unathembar, wirkt schnell tödtlich; röthet *nicht* Lakmus. Erzeugt an der Luft rothe Dämpfe, indem es derselben Sauerstoff entzieht. — 1 Vol. Stickgas bildet mit 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Stickoxyd. Hier findet also keine Raumveränderung Statt. Wasser absorbirt nur wenig, etwa $\frac{1}{20}$ Vol. Stickoxyd; von Eisenvitriollösung, so wie von allen Eisenoxydulsalzen, wird es aber reichlich aufgenommen, die braune Flüssigkeit dient als eudiometrische Substanz (S. 215); es entstehen Verbindungen von 1 At. des Eisenoxydulsalzes mit 1 At. Salpetergas, weder das Eisenoxydulsalz noch das Gas wird hierbei verändert, durch Kochen wird es vollständig ausgetrieben. Die dunkelbraune Flüssigkeit giebt mit phosphorsaurem Natron und Kalium-Eisencyanür Niederschläge, welche Stickstoffoxyd enthalten. Zinnchlorür wird durch Salpetergas in Zinnchlorid, und salpetersaures Quecksilberoxydul zerlegt sich damit in salpetrigsaures Salz. Nach *Hefs* und *Fischer* verbindet sich das Stickoxyd mit Basen zu *stickoxydsauren Salzen??* (Vergl. Magaz. für Pharmacie Bd. 24. S. 345. und *Poggendorff's* Annalen Bd. XXI. S. 160.)

Nicht officinell, wird aber häufig bei pharmaceutischen Arbeiten erhalten, und ist ein empfindliches Reagens auf freien Sauerstoff, mit dem es gelbrothe Dämpfe bildet.

## *Salpetrige Säure (acidum nitrosum).*

Formel: $N_2 O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = | 177,04 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. salpetrige Säure | = | 477,04 |

Die salpetrige Säure wurde von *Dulong* 1816 entdeckt, früher mit der Untersalpetersäure verwechselt.

Sie bildet sich, wenn eine starke Base, z. B. Aetzkali in Wasser gelöst, mit Stickoxyd für sich, oder mit wenig Sauerstoff gemengt, in Berührung kommt, unter Abscheidung von Stickoxydul; ferner unter andern in tropfbarflüssiger Gestalt, wenn 1 Vol. trockenes Stickoxydgas mit ¼ Vol. Sauerstoff gemischt und das Gemische stark erkältet wird, beim Glühen von salpetersauren Salzen, beim Erwärmen von Salpetersäure mit organischen Substanzen. — *Darstellung.* Man löst 1 Theil Stärke in 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 und leitet die sich entwickelnden Gase zuerst durch eine 2 Fufs lange mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte und dann durch eine reine trockene, auf 20° erkältete Glasröhre, oder einen andern passenden Apparat von Glas, in welchem die Säure sich verdichtet. — Eine in starker Kälte tropfbare farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur von grüner Farbe, sehr flüchtig. Ihre anderweitigen Eigenschaften sind nicht bekannt. — Mit Wasser in Berührung gesetzt, zerfällt sie in Salpetersäure und Stickoxyd, und zwar entstehen aus 3 Atomen salpetriger Säure 2 Atome Stickstoffoxyd und 1 Atom Salpetersäure.

$$3\ N_2 + 9\ O = \begin{cases} 2\ N_2 + 4\ O \text{ Stickstoffoxyd} \\ 1\ N_2 + 5\ O \text{ Salpetersäure.} \end{cases}$$

Salpetrigsaures Silberoxyd, Bleioxyd entsteht, wenn man die salpetersauren Salze dieser Basen im Wasser aufgelöst mit Silber oder Blei kocht, die Flüssigkeit wird gelb und setzt gelbe Krystalle ab; mit salzfähigen Basen bildet sie die *salpetrigsauren Salze.* Man erhält sie durch anhaltendes Glühen der salpetersauren Alkalien (Natron, Kali), bis die Lösung derselben Silbersolution etwas bräunlich fällt, worauf man mit Silbersolution niederschlägt; das schwerlösliche Salz wird in kochendem Wasser gelöst, und filtrirt; beim Erkalten krystallisirt es heraus. Durch Vermischen dieses Salzes mit Chlormetallen erhält man die salpetrigsauren Salze. Sie verhalten sich den salpetersauren Salzen zum Theil ähnlich, reagiren aber zum Theil alkalisch und ihre Lösungen entwickeln mit Schwefelsäure oder Essigsäure Stickoxyd. — Kleine Quantitäten dieser Säure, dem nicht von selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgas beigemischt, machen, dafs es selbst entzündlich wird.

## *Untersalpetersäure (acidum hyponitricum).*

Formel: $N_2 O_4$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = | 177,04 |
| 4 At. Sauerstoff | = | 400,00 |
| 1 At. Untersalpetersäure | = | 577,04 |

*Synonyme.* Unvollkommene Salpetersäure; salpetrige Salpetersäure nach *Berzelius.*

Diese Säure wurde schon von *Scheele* 1774 als eine von der Salpetersäure verschiedene Säure erkannt. *Dulong* und *Gay-Lussac* unterschieden sie 1816 von der salpetrigen Säure. *Berzelius* hält sie für eine Verbindung von gleichen Atomgewichten der vorhergehenden und folgenden Oxydationsstufe des Stickstoffs. — Sie bildet sich bei Berührung des Stickoxyds mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft bei Ausschlufs von Wasser und Salzbasen, beim Zusammenkommen von Stickoxyd und salpe-

triger Säure und Salpetersäure, bei Zersetzung der Salpetersäure durch Licht u. s. w.

§. 496. Man erhält die Untersalpetersäure, wenn 1 Vol. Stickoxyd und ½ Vol. Sauerstoff im trockenen Zustande zusammentreffen, ferner bei sehr vorsichtiger Rectification der rauchenden Salpetersäure (S. 223) in eine mit kaltmachender Mischung (S. 93) umgebene Vorlage, wo sie auf rauchender Säure schwimmt, mit der sie sich nicht vermischt, und Reinigung von etwas gelöster rauchender Säure durch nochmalige Rectification in sehr gelinder Wärme (*Mitscherlich*); ferner bei Zersetzung der Salpetersäure durch Licht (S. 103), durch Zersetzen des salpetersauren Bleioxyds in der Hitze u. s. w. — Sie hat folgende *Eigenschaften:* In starker Kälte ist sie tropfbarflüssig, farblos, bei Temperaturerhöhung färbt sie sich gelb, dann orange; ihr spec. Gew. ist 1,42; sie kocht schon bei 22° R. und verwandelt sich in einen dunkelgelbrothen Dampf, der mit Luft gemengt schwer zu verdichten ist; daher erscheint sie bei gewöhnlicher Temperatur meistens als solcher. Hat einen unangenehm erstickenden Geruch; röthet stark Lakmus; färbt organische, besonders thierische Stoffe, gelb. Nicht verbrennlich; kann aber das Verbrennen mehrerer erhitzter verbrennlicher Körper, glühender Kohle, Phosphor u. s. w. unterhalten. Der Dampf ist unathembar; wirkt schnell erstickend. — In Berührung mit Wasser wird sie in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt, und zwar geben 3 Atome Untersalpetersäure 2 At. Salpetersäure und 1 At. Stickoxydgas

$$3\,(N_2\,O_4) = \begin{cases} 2\,(N_2\,O_5) & \text{Salpetersäure} \\ N_2\,O_2 & \text{Stickoxyd.} \end{cases}$$

Bei der Verbindung mit Wasser verändert diese Säure ihre Farbe, sie wird gelb, grün, blau, zuletzt farblos. Durch jeden neuen Wasserzusatz wird Salpetergas entwickelt. — Zerstört organische Materien besonders leicht. — Man kennt keine Verbindungen derselben mit Basen, indem sie durch Oxyde in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird, ähnlich wie durch Wasser. — Mit Salpetersäure läfst sie sich vermischen zu rauchender Salpetersäure (§. 498).

## *Salpetersäure (acidum nitricum).*

Formel: $N_2\,O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = | 177,04 |
| 5 At. Sauerstoff | = | 500,00 |
| 1 At. wasserfreie Salpetersäure | = | 677,04 |

*Synonyme.* Salpetergeist (Spiritus Nitri acidus), Scheidewasser (Aqua Fortis) im verdünnten Zustande.

Die wässerige Salpetersäure ist schon längst bekannt, *Geber* kannte sie im 8ten Jahrhundert. *Reimund Lullius* lehrte sie im 13ten Jahrhundert durch Zerlegung des Salpeters mit Eisenvitriol darstellen; *Basilius Valentinus* bereitete sie aus Salpeter und Thon; *Glauber* schied sie zuerst aus Salpeter durch Schwefelsäure; *Lavoisier* lehrte 1776 ihre Zusammensetzung; *Cavendish* 1785 ihre Bildung aus Stickstoff und Sauerstoff.

Die Salpetersäure kommt in der Natur häufig, aber immer an Basen gebunden, in den salpetersauren Salzen vor. — Sie bildet sich beim an-

haltenden Elektrisiren eines Gemenges aus Stickstoff und Sauerstoff, besonders in Berührung mit in Wasser gelösten Basen; demzufolge erzeugt jeder Blitzschlag bei Gewittern eine gewisse Quantität Salpetersäure, die man auch im Regenwasser nachgewiesen hat; wenn mit Stickgas verunreinigtes Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas verpufft wird, wenn Stickoxydgas mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, mit Wasser oder Salzbasen in Berührung kommt. Beim Faulen und Verwesen stickstoffhaltiger organischer Körper in Berührung mit atmosphärischer Luft, Wasser und Basen, wo der sich ausscheidende Stickstoff, bevor er Gasform angenommen hat, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Salpetersäure vereinigt, und diese sich mit den vorhandenen Basen verbindet. Die wasserfreie Säure ist unbekannt.

### *Salpetersäure-Hydrat.*

Formel: $N_2\ O_5$, aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,040 |
| 1 At. Wasser | = | 112,479 |
| 1 At. Salpetersäurehydrat | = | 789,519 |

§. 497. Man bereitet das Salpetersäurehydrat, indem 102 Theile trockener Salpeter mit 98 Theilen einfachem Schwefelsäurehydrat (englischer Schwefelsäure) in einer Retorte übergossen, eine Vorlage, welche eine Woulfische Röhre enthält, angepafst, und so lange gefeuert wird, als noch Säure überdestillirt. Nimmt man weniger als die angeführte Menge Schwefelsäure, z. B. auf 8 Theile Salpeter 6 Theile, oder nimmt man *rauchendes* Vitriolöl, so erhält man die *rothe rauchende Salpetersäure (acidum nitricum fumans)*. *Synonyme:* Rauchender Salpetergeist, (Spiritus Nitri fumans *Glauberi*, Acidum nitrosum der Engländer). Gewöhnlich nimmt man jetzt anstatt des Salpeters das im Handel vorkommende *salpetersaure Natron (Chilisalpeter)*.

Bei Bereitung der concentrirten Salpetersäure hat man darauf zu sehen, dafs der Salpeter, auch Retorte und Vorlage, möglichst trocken seyen; die Woulfische Röhre darf hier nur wenig, ungefähr 1" in die Vorlage reichen. Man lutirt mit fettem Kitt. Das äufsere Ende der Röhre verbindet man mit dem S. 177 beschriebenen Heber-Apparat, füllt eins der Gläser halb mit Wasser, gibt anfangs gelindes Feuer und verstärkt es ganz *allmählig* bis zum Schmelzen des Retorteninhalts. Die Destillation geht rasch, ohne alle Gefahr, und man erhält selbst von unreinem Salpeter sogleich *chemisch reine* oder *fast chemisch reine Säure*, die zu jedem pharmaceutischen Gebrauch tauglich ist, das Chlor findet sich in den Vorlegflaschen. Wird die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt oder Wasser in die Vorlage gebracht, so erhält man bei unreinem Salpeter unreine Säure. Ist der Salpeter sehr unrein, so veranlafst das sich entwickelnde Chlor starkes Schäumen, und die Masse steigt leicht über. Man mufs in dem Fall die Schwefelsäure nach und nach zusetzen, und sich vor den Dämpfen durch die Schwammmaske schützen. Wird weniger als die angeführte Menge Schwefelsäure genommen, so wird ein Theil Salpetersäure zerlegt, es entwickelt sich, besonders gegen Ende der Arbeit, viel Sauerstoffgas, rothe Dämpfe (Untersalpetersäure) erzeugen sich, welche mit der Salpetersäure sich vermischen, und sie in rauchende umwandeln. Eben so erzeugt sich rauchende Säure, wenn rauchende Schwefelsäure genommen wird (s. unten). Wenn man die Schwefelsäure vor der Destillation mit $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Salpeters Wasser verdünnt, so erhält man das sogen. dop-

pelte Scheidewasser. Nach *Wittstock* mufs die Feuerung in diesem Falle sehr langsam geschehen, weil sonst durch plötzliches Abscheiden von saurem schwefelsaurem Kali und rascher Entwicklung von Salpetersäure die Masse übersteigt. — Der Rückstand in der Retorte kann auf einfach schwefelsaures Kali u. s. w. benutzt werden.

Im Grofsen, in Scheidewasserbrennereien, bereitet man die Salpetersäure zum Theil in gufseisernen Gefäfsen (Cylinder u. s. w.), auch noch zuweilen durch Zerlegung des Salpeters mit zur Röthe calcinirtem Eisenvitriol. — Die *rothe rauchende* Salpetersäure kann man auch bereiten, indem man in möglichst concentrirte farblose Salpetersäure so lange Stickoxydgas (Seite 218) leitet, bis sie eine dunkel orangerothe Farbe angenommen hat.

*Erklärung.* Wenn man 1 At. Salpeter und 1 At. Schwefelsäure destillirt, so wird anfänglich nur die Hälfte Salpeter zersetzt, indem sich saures schwefelsaures Kali bildet. Die Hälfte Salpetersäure destillirt ab und erst bei völligem Glühen des Rückstandes wird die andere Hälfte Salpetersäure abgeschieden, indem sich neutrales schwefelsaures Kali erzeugt. Aber diese Hälfte zerfällt durch die hohe Temperatur in Untersalpetersäure und in Sauerstoffgas. Will man also alle Salpetersäure unzerlegt erhalten, so mufs man gleich von Anfang an so viel Schwefelsäure nehmen, dafs sich saures schwefelsaures Kali bildet, aus $N_2O_5$, $KO + 2(SO_3$, aq. *) erhält man $= 2SO_3$, $KO$, aq $+ N_2O_5$, aq. (Vergleiche hiemit *Phillips* im Mag. f. Pharmac. Bd. 24. S. 51, und *Mitscherlich* in dessen Lehrbuch der Chemie Bd. I. S. 334 ff) Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure wird, wegen Mangel an Wasser, ein Theil Salpetersäure zerlegt, weil diese ohne Wasser nicht bestehen kann. — Beim Glühen von geröstetem Eisenvitriol mit Salpeter wirkt auf gleiche Weise die freiwerdende Schwefelsäure auf den Salpeter; der Rückstand ist mit Eisenoxyd (*Caput mortuum*) vermengtes schwefelsaures Kali.

Die auf die angeführte Art erhaltene Salpetersäure ist, wie erwähnt, bei zweckmäfsig regierter Arbeit immer rein, obwohl häufig durch etwas Untersalpetersäure gelb gefärbt, durch gelindes Erwärmen wird letztere vollkommen entfernt; das sich entwickelnde Chlor, welches bei der Reaction der Salpetersäure auf die im unreinen Salpeter vorhandene durch Schwefelsäure ausgeschiedene Salzsäure erzeugt wird, entweicht als Gas. Die S. 177 beschriebene Vorrichtung läfst die Gasentwickelung zu, verhindert aber das Zurücksteigen der Flüssigkeit in die Vorlage, befördert überhaupt die leichte, schnelle und gefahrlose Destillation der Säure. — Sollte die Säure durch unvorsichtige Arbeit, oder, wenn Wasser zur Mischung von Salpeter und Schwefelsäure gesetzt wurde (welches in jedem Fall zu vermeiden ist, denn man erhält eine unreine Säure, und die Arbeit geht weit langsamer und beschwerlicher), chlor- und schwefelsäurehaltig seyn, so versetzt man sie, so lange als ein Niederschlag entsteht, mit salpetersaurem Silberoxyd, und destillirt die von dem Niederschlag helle abgegossene Säure nochmals über etwas reinen Salpeter. Die blos chlorhaltige läfst sich reinigen, wenn man $\frac{1}{3}$ oder überhaupt so lange überdestillirt, bis das Uebergehende Silbersolution nicht mehr trübt. Die *rückständige* Säure ist rein. — Die von *Vauquelin* vorgeschlagene, neuerlich wieder angerathene Methode, sie mit Bleioxyd, oder salpetersaurem Blei zu reinigen, taugt nichts!

§. 498. Das Salpetersäurehydrat zeichnet sich durch folgende *Eigenschaften* aus: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig, farblos, bildet mit feuchter Luft weifse Dämpfe, im Sonnenlichte wird es sogleich gelb; indem es zerlegt

*) Das Zeichen aq. bedeutet, wie in dem ganzen Werke, 1 Atom Wasser = 112,479 Wasser.

wird in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas, hat in seinem concentrirtesten Zustande ein spec. Gewicht von 1,52—1,53, bei 12° C.; gefriert in starker Kälte, bei —32° R., siedet früher als Wasser, schon bei 69° R.; die mit mehr Wasser verdünnte Säure siedet schwieriger. Säure von 1,42 spec. Gew. siedet bei 96° R. und destillirt über, ohne stärker oder schwächer zu werden. Schwächere Säure wird durch Abdampfen concentrirt. Diese Concentration geht nicht weiter als bis zu einem spec. Gewicht von 1,42, diese kocht bei 98° R. und enthält 40 pC. Wasser (sogen. doppeltes Scheidewasser). Hat einen schwachen unangenehmen Geruch; ist sehr sauer und ätzend; röthet Lakmus, zerstört fast alle organische Stoffe und färbt sie gelb.

Die *rothe rauchende Salpetersäure* ist ein Gemische von Untersalpetersäure und Salpetersäure, sie hat eine dunkel orangerothe Farbe, stöfst an der Luft häufige rothe Dämpfe aus, die den erstickenden Geruch der Untersalpetersäure verbreiten; beim vorsichtigen Destilliren entweicht erst Untersalpetersäure und es bleibt reine ungefärbte Salpetersäure zurück. Sonst kommt sie in ihren Eigenschaften mit der concentrirten Salpetersäure überein.

Das Hydrat der Salpetersäure zieht mit Begierde Wasser aus der Luft an. Sie erhitzt sich beim Vermischen mit Wasser beträchtlich, mehr noch mit Weingeist (mit Schnee bringt eine mäfsig verdünnte Säure Kälte hervor). Die rothe rauchende Säure entwickelt hiebei Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet. Diese färbt sich anfangs bei wenig Wasser grün, dann mit mehr blau, wegen einem Gehalt an Untersalpetersäure (S. 219), bei noch mehr Wasser verschwindet die Farbe. — Ein Gemische aus 1 Theil concentrirter Säure und 2 Theilen Wasser ist das *Scheidewasser* (*Aqua Fortis*). Dieses ist minder ätzend als die concentrirte Säure, wirkt aber, innerlich genommen, noch giftig.

*Procentgehalt der wässerigen Salpetersäure an wasserfreier.*

| *Spec. Gew.* | *Säure-Procent.* | *Spec. Gew.* | *Säure-Procent.* |
|---|---|---|---|
| 1,513 | 85,7 | 1,300 | 40,6 |
| 1,498 | 84,2 | 1,283 | 38,5 |
| 1,478 | 72,9 | 1,252 | 34,2 |
| 1,434 | 62,9 | 1,234 | 31,8 |
| 1,422 | 61,9 | 1,215 | 29,5 |
| 1,376 | 51,9 | 1,152 | 21,5 |
| 1,353 | 48,7 | 1,122 | 17,5 |

Zum medicinischen Gebrauche soll sie ein specifisches Gewicht von 1,23 bis 1,25 haben.

Die Salpetersäure wird sehr leicht zerlegt; durch eine weifsglühende Porcellanröhre geleitet, zerfällt sie in Sauerstoff und Stickstoff. Destillirt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ihr das zum Bestehen nothwendige Hydratwasser entzogen und sie zerfällt in Sauerstoffgas und Untersalpetersäure. Alle verbrennliche Körper zerlegen sie bei gewöhnlicher oder erhöheter Temperatur, wobei sich gewöhnlich Stickoxyd (Salpetergas), zuweilen auch Stickoxydul, oder Untersalpetersäure entwickelt. Hie-

bei entsteht oft grofse Erhitzung, die bei Anwendung von concentrirter rauchender Säure zuweilen bis zur Entzündung geht (Phosphor, hydrothionsaures Gas, glühende Kohle, manche ätherische Oele). Die Metalle verwandeln sich hiebei in Oxyde, welche sich meistens in der noch unzerlegten Säure auflösen; daher die Salpetersäure das beste Auflösungsmittel der meisten Metalle ist. Manche Metalle, z. B. Zinn, zerlegen in Berührung mit Salpetersäure die Säure vollkommen und einen Theil des vorhandenen Wassers, der Stickstoff und freiwerdende Wasserstoff vereinigen sich in diesem Fall zu Ammoniak. Bei Fällung von Metallen aus salpetersauren Auflösungen mit Schwefelwasserstoffsäure wird oft auf Kosten des Wasserstoffs der letztern und des Stickstoffs der Säure ebenfalls Ammoniak gebildet; *Johnston*. Sehr concentrirte Säure greift Eisen, Silber und andere Metalle selbst beim Kochen nicht an, dies geschieht augenblicklich, sobald sie mit Wasser verdünnt wird. (Die gegenseitige Zerlegung der Salzsäure und Hydrothionsäure mit Salpetersäure siehe auch S. 241.) — Reagentien auf Salpetersäure sind: saure schwefelsaure Indigsolution, welche mit einem salpetersauren Salz erhitzt, entfärbt wird; da diese Reaction auch mit Chlor-, Iod- und Bromsäure erfolgt, so mufs man darauf Bedacht nehmen; Salzsäure und Goldblättchen, wobei Königswasser entsteht und Gold aufgelöst wird; Zinkamalgam aus 1 At. Zink und 5 At. Quecksilber mit salzsaurem Eisenoxydul übergossen, welches auf Zusatz von salpetersaurem Salz einen schwarzen Fleck bildet, *Runge;* Caniramin, welches davon roth gefärbt wird; Goldschlägerhäutchen in ein Glas gehängt, worin das zu untersuchende Salz mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure vermischt enthalten ist; das Goldschlägerhäutchen wird bald zu einer schäumenden gelblichen Masse zerfressen, wenn Salpetersäure vorhanden ist, *Wurzer*. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt, in eine Glasröhre, deren übriger Raum mit Quecksilber gefüllt ist, gebracht, diese mit Quecksilber gesperrt, und Stückchen Kupferblech damit in Berührung gesetzt; es entwickelt sich Stickoxyd, wenn Salpetergas vorhanden war; *Döbereiner*. Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit Schwefelsäure, und fügt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu, so entsteht, selbst wenn nur $1/_{24000}$ Salpetersäure vorhanden ist, eine braune oder rothe Färbung. *Derbanius de Richemont*. Nach *Roth* zeigt eine Indiglösung durch ihre Entfärbung beim Kochen nur $1/_{50}$, Kupferfeile und Schwefelsäure $1/_{400}$, Kupferfeile, Schwefelsäure und Eisenvitriol durch die braune Färbung $1/_{200}$, Schwefelsäure, Salzsäure und ein Goldblättchen der zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt, $1/_{50}$ Salpetersäure an. Bei geringerem Gehalt der Flüssigkeit bemerkte man keine Reactionen.

*Prüfung auf Reinheit*. Die Salpetersäure darf sich weder mit Silber- noch mit Baryt-Solution trüben (NB. hiebei mufs die Säure verdünnt werden); sie mufs sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen, das gehörige spec. Gewicht und die übrigen S. 223 angeführten Eigenschaften besitzen.

Die *medicinische Anwendung* dieser Säure ist sehr beschränkt; zu Räucherungen (*Smith'sche* Räucherungen), zur Zerstörung von Miasmen, putriden Stoffen, Desinficiren der Luft ist sie dem Chlor in den meisten Fällen vorzuziehen; zu Fufsbädern mit viel Wasser verdünnt; innerlich selten; auch die rauchende, aber verdünnte Säure, unter dem Namen acidum nitrosum, in Verbindung mit Opium u. s. w. (*Hoope'sche* Mixtur. Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 16. S. 171. und Bd. 36. S. 168); dagegen wird sie in der Pharmacie zu vielen Präparaten verwendet. (Anwendung zum Gelbbeitzen.)

**§. 499.** Mit den Basen bildet die Salpetersäure die *salpetersauren Salze, Salpeter im Allgemeinen*. Diese haben meistens einen kühlenden Geschmack (Metallsalze zum Theil ausgenommen). Die neutralen sind alle in Wasser löslich;

sie fällen im verdünnten Zustande keine Metallsalze; in der Hitze werden sie zerlegt. Die salpetersauren Alkalien liefern hiebei anfangs reines, später mit Stickstoff vermengtes Sauerstoffgas, die übrigen liefern Sauerstoff mit salpetriger, zum Theil auch Salpetersäure vermischt, die Base bleibt oxydirt zurück, oder sie reducirt sich, wie bei den edlen Metallen (salpetersaures Ammoniak verhält sich eigenthümlich, S. 218). Mit verbrennlichen Körpern verpuffen die salpetersauren Salze beim Erhitzen bis zum Glühen, zum Theil durch den blofsen Schlag, nicht selten unter heftiger Explosion. Hiebei tritt der Sauerstoff der Salpetersäure au die verbrennliche Substanz, oxydirt sie, der Stickstoff wird als Gas frei; gewöhnlich erzeugen sich noch dampf- oder gasförmige Produkte, wodurch, besonders bei etwas beträchtlichen Mengen, und wenn die Verpuffung sehr rasch erfolgt, heftige Explosionen entstehen. Die salpetersauren Salze werden durch Schwefelsäure, in der Hitze auch durch Phosphorsäure, Flufssäure und Arseniksäure zerlegt. Ueberschüssige Salzsäure zerlegt sie unter Freiwerden von Chlor und Bildung von salpetriger Säure und Chlormetallen.

## *Stickstoff und Wasserstoff.*

### *Amid.* Formel: Ad $N_2\ H_4$.

Unter *Amid* versteht man eine hypothetische Verbindung von 2 At. Stickstoff mit 4 At. Wasserstoff; man kennt sie nicht in isolirtem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Natrium, Kalium, mit Kohlenoxyd und dem Benzoyl. Erhitzt man nämiich Kalium in wasserfreiem Ammoniakgas, so wird dieses zerlegt, ⅓ seines Wasserstoffs wird abgeschieden, und man erhält eine farblose, krystallinische Masse, das Kaliumamid, worin 1 At. Kalium verbunden ist mit Amid $= N_2 + H_4$. In Wasser gebracht, zerlegt sich diese Verbindung sogleich in Kaliumoxyd und in Ammoniak, indem das Kalium sich mit Sauerstoff aus dem Wasser verbindet, vereinigt sich der freiwerdende Wasserstoff mit dem Amid und gibt damit wieder Ammoniak.

1 At. Kaliumamid $= K + N_2 + H_4$
und 1 At. Wasser $= O + H_2$

geben 1 At. Kali KO und 1 At. Ammoniak $N_2 + H_6$.

Alle Versuche zur Isolirung des Amids sind bis jetzt ohne Erfolg gewesen.

### *Ammoniak (Ammoniacum).* Formel: $N_2\ H_6$. Symb.: Ak.

| | |
|---|---|
| 2 At. Stickstoff | = 177,0400 |
| 6 At. Wasserstoff | = 37,4388 |
| 1 Aequivalent = 2 At. Ammoniak | = 214,4788 |

*Synonyme.* Ammonium, Ammonia, flüchtiges Alkali, alkalische oder urinöse Luft.

*Black* stellte 1756 zuerst das wässerige Aetzammoniak dar. *Priestley* entdeckte das Ammoniakgas. *Scheele* erkannte dessen Zusammensetzung aus Stichstoff und Phlogiston (Wasserstoff). Von *Berthollet* u. A. wurde es genauer erforscht.

An Salzsäure gebunden kommt das Ammoniak im Salmiak vor; im Harn an Salz-, Phosphorsäure u. s. w. gebunden; findet sich ferner in mehreren thonigen eisenoxydhaltenden Mineralien, in der Luft, wo stickstoffhaltige organische Substanzen fehlen. — Bildet sich beim Verbrennen stickstoffhaltigen Sauerstoffs mit überschüssigem Wasserstoff; wenn feuchtes Salpetergas über glühendes Eisen geleitet wird; bei Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn, Eisen u. s. w. Beim Erhitzen von Aetzkali

mit stickstoffhaltigen organischen Materien entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak. Nach *Faraday*, wenn wässeriges Aetzkali mit Substanzen, in welchen man kaum eine Spur Stickstoff entdecken konnte, selbst mit mehreren Metallen, erhitzt wurde. (Vergl. auch *Döbereiner* über Ammoniakbildung bei Bereitung des Platinschwarz in *Schweigger-Seidel's* Journ. Bd. 63. S. 476.) Auch manche lebende Pflanzen entwickeln Ammoniak (vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 7. S. 97, Bd. 11. S. 248). Vorzüglich beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Körper und beim Erhitzen derselben in verschlossenen Gefäfsen (trockene Destillation). — Ueber das Vorkommen und die Bildung von Ammoniak vergleiche noch *Collard* und *Martigny* im Mag. für Pharm. Bd. 21. S. 113, und *Hollunder* in Kastner's Archiv Bd. 12. S. 399.

§. 500. Man erhält das reine Ammoniak, wenn ein Gemenge von Salmiak und Kalk in einem pneumatischen Apparate erhitzt, und das entwickelte Gas über Quecksilber aufgefangen wird. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist ein farbloses Gas von 0,5902 (nach *Berzelius* 0,5912) spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen, oder 1570mal leichter als Wasser. Wird, wie schon *Guyton-Morveau* beobachtet und *Faraday* aufs neue bestätigte, in starker Kälte (bei — 42° R.) tropfbarflüssig. (*Faraday* bringt trockenes Chlorsilberammoniak [durch Einsaugen von Chlorsilber in Ammoniakgas zu erhalten] in eine knieförmiggebogene verschlossene Glasröhre, erhitzt das die Verbindung enthaltene Ende bis auf 30 — 32° R., während das leere Ende in eine kaltmachende Mischung taucht; das Chlorsilber-Ammoniak schmilzt, siedet, und das Gas verdichtet sich im andern Ende der Röhre.) Das tropfbare Ammoniak ist eine farblose, sehr bewegliche, äufserst flüchtige Flüssigkeit, von 0,76 spec. Gewicht; wird bei sehr geringer Temperaturerhöhung unter starker Erkältung gasförmig. Riecht stechend urinös, in hohem Grade reizend. (*Englisch Riechsalz*, wird bereitet, indem das Gemenge von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Kalk mit wenig Wasser befeuchtet, in einem wohl verschlossenen Glase aufbewahrt wird. Gewöhnlich setzt man einige Tropfen wohlriechendes Oel-, Bergamott-, Lavendelöl u. s. w. zu. Auch macht man zu gleichem Zwecke ein Gemenge von einfach kohlensaurem Kali und Salmiak. *Laeysons odorous powder* ist ein ähnliches Gemenge von Salmiak und Kalk, welches mit Eisenoxyd und Kohle verschiedenartig gefärbt ist. — Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 8. S. 71.) Rein eingeathmet giftig. Wenig brennbar (wird es aber in Masse der Luft dargeboten, so läfst es sich entzünden und brennt mit heller gelber Flamme; *Silliman*), unterhält nicht das Verbrennen; Thiere sterben schnell darin; schmeckt kaustisch, wirkt ätzend, reagirt stark alkalisch, färbt nämlich Curcuma braun, welche Farbe sich an der Luft wieder verliert (Unterscheidung des Ammoniaks von fixen Alkalien) u. s. w. — Ein Vol. Stickgas bildet mit 3 Vol. Wasserstoffgas 2 Vol. Ammoniakgas, es findet also eine Raumverminderung von ½ Statt.

Das Ammoniak wird zersetzt durch anhaltendes Elektrisiren, oder wenn das Gas durch glühende, mit Metalldraht gefüllte, Röhren geleitet wird, in Stickstoff und Wasserstoff, wobei die Metalle sehr spröde werden und nach *Savart* und *Despretz* ein wenig an Gewicht zunehmen (vergl. hiemit Magaz. für Pharmac. Bd. 33. S. 40); mit Sauerstoffgas läfst es sich verpuffen, es wird Wasser erzeugt und Stick- und Wasserstoff werden frei, oder es erzeugt sich auch salpetersaures Ammoniak, je nach den angewendeten Mengenverhältnissen. Mit Stickoxydul und Stickoxyd verpufft es ebenfalls durch den elektrischen Funken. Salpetrige Säure zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur. Ueber glühende Kohlen

geleitet, bildet es Blausäure. In Chlorgas verbrennt es bei gewöhnlicher Temperatur zu Salmiak, und Stickstoff wird frei. Es wird nämlich von 4 Atomen Ammoniak 1 At. zersetzt. Die 3 At. Wasserstoff bilden mit 3 At. Chlor 3 At. Salzsäure, welche sich mit 3 At. Ammoniak zu Salmiak vereinigen, der Stickstoff des zerlegten Ammoniaks bleibt frei. 2 Vol. Ammoniak bedürfen hiezu 3 Vol. Chlor. Wirkt Chlor auf ein wässeriges Ammoniaksalz, so erzeugt sich Chlorstickstoff; der freiwerdende Stickstoff verbindet sich nämlich, bevor er Gasform annahm, mit dem überschüssig vorhandenen Chlor. Iod erzeugt in Verbindung mit Wasser Iodstickstoff und hydriodsaures Ammoniak. Mit vielen Metalloxyden zersetzt es sich in der Hitze, bildet Wasser, Stickstoff wird frei, und das Metall ist reducirt. Es verbindet sich ferner nach *Rose* mit mehreren Chlormetallen, manche davon werden durch überschüssiges Ammoniak in der Hitze zerlegt, man wendet es darum mit Vortheil an, zur Reduction des Titans, Chroms etc.

## *Ammoniak und Wasser.*

### *Wässeriges Ammoniak (liquor Ammoniaci caustici).*

*Synonyme.* Aetzender Salmiakgeist (Spiritus Salis Ammoniaci causticus, cum Calce viva paratus, Ammonia pura liquida, Aqua Ammoniae, Alcali volatile fluor *Le Sage*).

**§. 501.** Das Ammoniakgas wird von Wasser begierig unter Wärmeentwickelung absorbirt. Es nimmt bei gewöhnlicher Temperatur sein 670faches Volumen, oder fast die Hälfte seines Gewichtes auf.

Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man das wässerige Ammoniak, indem 1 Theil gepulverter Salmiak mit 4/5 Kalk, welcher vorher mit dem 3ten Theil seines Gewichts Wasser zu einem zarten Pulver (Hydrat) gelöscht wurde, in einer am besten eisernen Retorte genau gemengt, das Gemenge mit wenig Wasser befeuchtet, und in dem S. 182 beschriebenen Apparate, nachdem in die Vorlegflasche 1½ Theile Wasser gebracht wurden, so lange als sich noch Gas entwickelt, erhitzt wird.

Dem Gemenge mufs so viel Wasser nach und nach zugesetzt werden, dafs es, bei fleifsigem Schwenken, überall gleichförmig befeuchtet, aber nicht breiig ist, sondern aus lauter Klumpen von der Gröfse einer Baumnufs bis einer Faust besteht. Die Retorte wird ins Sandbad gesetzt, und mit steifem Teig aus Mandelkleie oder Mehl (S. 188) und Blase lutirt. Man gibt gelindes Feuer, die Gasentwickelung geht sehr rasch. Die Vorlegflasche mufs hier besonders hoch und die Röhre 6 — 10″ unter Wasser getaucht seyn. Man kühlt die Flasche am besten mit Wasser u. s. w. ab. Entwickelt sich das Gas zu schnell, oder ist die Flüssigkeit zu bald gesättiget, so dafs Ammoniak entweicht, so verbindet man eine zweite Flasche, welche sehr wenig Wasser enthält, mit der erstern. Mit der Feuerung wird fortgefahren, so lange noch Gas und Dampf sich entwickelt. Sollte das Lutum nicht überall luftdicht schliefsen und Ammoniak entweichen, so gibt sich dieses, aufser dem Geruch, durch entstehende Nebel zu erkennen, wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Stöpsel in die Nähe gebracht wird. Die Arbeit geht so sehr sicher und schnell; ist die Befeuchtung gut getroffen, so bleibt der Rückstand in derselben Form liegen, und kann nach der Arbeit leicht herausgeschüttet werden. Man kann die Retorte fast ganz mit dem Gemenge anfüllen. Wird zu viel Wasser genommen, so steigt die Masse leicht über.

Der Salmiak kann von dem Kalk auch ohne Wasserzusatz zerlegt werden, nur erfordert das Gemenge weit mehr Hitze. Man nimmt hiezu

zweckmäfsig eine irdene oder eiserne Retorte, und legt sie ins freie Feuer. Der Salmiakgeist nimmt aber hiebei leicht einen brenzlichen Geruch an, und ist gewöhnlich salzsäurehaltig. — Auch in einer gewöhnlichen Destillirblase mit zinnernem Helm und Kühlröhre läfst sich der Salmiakgeist bereiten, wird aber leicht verunreinigt. — Im Grofsen bereitet man ihn in gufseisernen Retorten oder Töpfen mit eisernen, auch bleiernen und gläsernen Röhren und *Woulf'*schen Flaschen verbunden. (Vergl. *Dumas* Handbuch der angewandten Chemie, deutsch, Bd. 1. S. 381.)

Die alte Methode, eine Vorlage ohne *Woulf'*sche Röhre vorzulegen, ist zweckwidrig, weil diese bei übereilter Arbeit durch das sich zu rasch entwickelnde Gas, mit Lebensgefahr für den Arbeiter, leicht abgeschlagen werden kann. Nicht ohne alle Gefahr ist auch die Methode, das Gas aus dem Entbindungsgefäfs, der Retorte, Blase u. s. w., durch eine gekrümmte Röhre unmittelbar, ohne Sicherheitsröhre, in Wasser zu leiten; denn hört die Gasentwickelung auf, und die Absorbtion dauert noch fort, oder die Gefäfse kühlen sich bei verminderter Feuerung ab, so steigt die Flüssigkeit leicht zurück in das heifse Entbindungsgefäfs, und es entstehen gefährliche Explosionen. Dieses gilt überhaupt überall, wo Gasarten entwickelt werden (s. S. 30). Bei dem angegebenen Apparat ist keine Gefahr möglich, wenn eine hinreichend geräumige Vorlage genommen wird. Will man chemisch-reines flüssiges Ammoniak darstellen, so mufs das Gas, ehe es mit dem zu seiner Absorbtion bestimmten Wasser in Berührung kommt, durch ein kleines Gefäfs mit etwas Kalkmilch geleitet werden, etwas mit abgehendes kohlensaures Ammoniak und Salmiak bleiben darin zurück.

Anstatt Salmiak kann auch vortheilhaft rohes aus Hirschhorngeist und Gyps u. s. w. erhaltenes *schwefelsaures Ammoniak*, welches vorher geröstet wurde, um die brenzlichen Theile zu verflüchtigen und zu zerstören, genommen werden.

*Erklärung.* Der Salmiak besteht aus gleichen Aeq. Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak, oder aus 2 At. Ammoniak verbunden mit 2 At. Chlorwasserstoffsäure. Kalk zerlegt ihn, er verbindet sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorcalcium und Wasser, das Ammoniak wird frei und entweicht als Gas.

$$\begin{array}{ll} (Cl_2 + H_2) + Ak) & \text{Salmiak mit} \\ Ca + O & \text{Kalk gibt} \\ \hline Cl_2\,Ca + OH_2 + Ak. & \end{array}$$

Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak.

Zu 4 Theilen Salmiak sind nach *Geiger's* Erfahrung 5 Theile Kalk hinreichend. Der Wasserzusatz dient zur leichtern Zerlegung. Der Kalk zerfällt mit wenig Wasser unter starker Erhitzung zu einem zarten Pulver (trocknen Hydrat); setzt man diesem, mit Salmiak in der Retorte gemengt, Wasser zu, so entsteht Kälte (S. 93), die Zersetzung wird dadurch gehindert, und man hat Zeit, alles gleichförmig zu befeuchten. Bei nachheriger Temperaturerhöhung erfolgt die Zerlegung sehr rasch (welches ohne Wasserzusatz schwieriger erfolgt); das Ammoniak wird vom vorgeschlagenen Wasser absorbirt, und der Rückstand ist eine Verbindung von Chlorcalcium mit Kalk (sog. basisch salzsaurer Kalk). Auf ähnliche Art wird schwefelsaures Ammoniak durch Kalk zerlegt; der Rückstand ist hier Gyps mit überschüssigem Kalk.

§. 502. Die *Eigenschaften* des wässerigen Ammoniaks stimmen, bis auf die Form, mit denen des Gases überein. Vollkommen mit Gas gesättiget, hat es ein spec. Gewicht von 0,872; in starker Kälte gefriert es und wird dabei fast geruchlos, beim Erhitzen entweicht das Gas. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert der Salmiakgeist leicht Ammoniakgas, mufs daher in verschlossenen Gefäfsen an kühlen Orten aufbewahrt werden.

*Tabelle über den Gehalt des wässerigen Ammoniaks an Gas.*

| Spec. Gew. der Flüssigkeit. | Ammoniak-Procente. | Spec. Gew. der Flüssigkeit. | Ammoniak-Procente. |
|---|---|---|---|
| 0,8720 | 32,5 | 0,9476 | 13,46 |
| 0,8875 | 29,25 | 0,9513 | 12,40 |
| 0,9000 | 26,00 | 0,9545 | 11,56 |
| 0,9054 | 25,37 | 0,9573 | 10,82 |
| 0,9166 | 22,07 | 0,9599 | 10,17 |
| 0,9255 | 19,54 | 0,9619 | 9,60 |
| 0,9326 | 17,52 | 0,9692 | 0,50 |
| 0,9385 | 15,88 | 0,9713 | 7,17 |
| 0,9435 | 14,53 | | |

Der officinelle Salmiakgeist soll 0,96 wiegen.

*Prüfung auf seine Reinheit und Güte.* Der Salmiakgeist mufs wasserhell seyn, darf sich nicht mit Kalkwasser und mit Bleizuckerlösung trüben, und wenn er mit reiner Salpetersäure neutralisirt ist, weder mit Silbersolution noch mit Kleesäure Niederschläge hervorbringen, auch durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden. Er mufs einen durchdringenden Geruch nach Ammoniak besitzen, nicht brenzlich riechen, das angegebene specifische Gewicht besitzen; beim Erwärmen sich leicht und vollständig verflüchtigen.

*Anwendung.* Der Salmiakgeist wird theils für sich als Dampf zum Riechen, Bähen der Augen u. s. w., im sehr verdünnten Zustande äufserlich und innerlich, mit Weingeist vermischt (Liq. ammon. vinos.), und ätherischem Anisöl (Liq. ammon. anisat.) u. s. w. verwendet. Mit fettem Oele bildet er das *flüchtige Liniment* (linimentum volatile). Er dient ferner zur Darstellung einiger pharmaceutischen Präparate, und ist ein Reagens auf Kupferoxyd, mit welchem er eine *blaue* Verbindung eingeht.

§. 503. Mit Säuren bildet das Ammoniak die *Ammoniaksalze.* Das Ammoniak neutralisirt die Säuren vollständig. Die Salze sind farblos, haben einen stechend salzigen Geschmack, sind alle in Wasser, zum Theil auch in Weingeist löslich. Im Feuer sind sie entweder ohne Zersetzung flüchtig (Salmiak) oder sie werden zerlegt (phosphorsaures Ammoniak u. s. w.). Sie bilden mit Salzen, die fixe Basen enthalten, gerne Doppelsalze. Mit einem fixen Alkali zusammengerieben, entwickeln sie bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak; in der Hitze werden sie durch jede fixe Base zerlegt. Die Verbindungen des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren können in der Regel ohne Wasser nicht bestehen, die wasserstoffsauren Ammoniaksalze bedürfen kein Wasser. (Vergl. jedoch *Rose* nachher und den folgenden Artikel, Ammonium und seine Verbindungen.)

Das Ammoniak löst mehrere Metalloxyde auf, die Auflösungen sind zum Theil gefärbt (Kupfer). Zum Theil bildet es mit ihnen feste leicht verpuffende Produkte. — Ferner verbindet es sich nach *Rose* allerdings mit mehreren wasserfreien sauerstoffsauren Salzen, so wie mit Chlormetallen in festen Mischungsverhältnissen und vertritt *nach demselben* in diesen die Stelle des Wassers. (*Poggendorff's* Annalen Bd. XX. S. 147. — Vergl. auch S. 227.)

Von dem *Ammonium* und *Ammonium-Amalgam:* — Wenn concentrirtes wässeriges Aetzammoniak oder ein, mit Wasser befeuchtetes, Ammoniaksalz (Salmiak u. s. w.) den Polen der Galvanischen Säule ausgesetzt wird und der Draht am negativen Pol endigt sich in ein Quecksilberkügelchen, so schwillt dieses auf, das Volumen wird 6-, ja zuweilen 100mal mehr und darüber als das Quecksilber vorher einnahm. Die Masse wird

dick, gesättigt fast fest, ist krystallinisch, sehr leicht, hat aber noch ganz das metallähnliche Ansehen des Quecksilbers. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Kaliumamalgam mit wässerigem Ammoniak oder feuchtem Ammoniaksalz in Berührung kommt. — Das Produkt ist sehr leicht zersetzbar; an der Luft entwickelt es Ammoniak und Wasserstoffgas; in Wasser geworfen entwickelt es rasch Wasserstoffgas, Ammoniak tritt an das Wasser und das Quecksilber hat seine ursprüngliche Beschaffenheit wieder. — Ueber die Natur dieser Verbindung herrschen verschiedene Meinungen. Einige halten es für das Radikal des Stickstoffs (der ein Oxyd sey), andere für eine Verbindung von 1 At. *Stickstoff* mit 4 At. *Wasserstoff*. Für letztere Ansicht sprechen die Produkte der Zerlegung (s. Theorie der Ammoniaksalze).

### *Theorie über die Constitution der Ammoniaksalze.*

Von mehreren Chemikern wird angenommen, dafs das Ammoniak mit den Säuren ohne sonst eine Veränderung zu erleiden, Verbindungen eingeht; nach ihnen ist Salmiak eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, und schwefelsaures Ammoniak enthält Schwefelsäure und unverändertes Ammoniak. Man hat aber schon lange beobachtet, dafs namentlich Ammoniaksalze, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, eine gewisse Quantität Wasser enthalten, welches ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann. Ferner verbinden sich wohl wasserfreie Sauerstoffsäuren mit Ammoniak, allein diese Verbindungen haben keine Aehnlichkeit mit Ammoniaksalzen (s. wasserfreies schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak). Daraus geht denn hervor, dafs das Wasser in diesen Salzen auf eine besondere Weise enthalten ist, und dafs die wasserfreien sauerstoffsauren Ammoniakverbindungen erst mit Hinzutreten von Wasser den Charakter von Ammoniaksalzen bekommen.

*Theorie der Ammoniaksalze nach Berzelius.* Ammoniak bildet erst beim Hinzutreten von 1 At. Wasser eine Salzbase und zwar entsteht diese aus 2 At. Ammoniak $2\,N + 6\,H$
1 — Wasser $2\,H + O$

es entsteht 1 At. Ammoniumoxyd $\underbrace{2\,N + 8\,H}_{\text{Ammonium.}} + O = Am\,O$

Schwefelsaures Ammoniak ist demnach schwefelsaures Ammoniumoxyd. Verbindet sich eine Wasserstoffsäure mit Ammoniak, so entsteht eine Verbindung des Radikals der Wasserstoffsäure mit dem Ammonium.

Z. B. 2 At. Ammoniak $= 2\,N + 6\,H$
2 — Salzsäure $= 2\,H + 2\,Cl$

1 At. Salmiak $= \underbrace{(2N + 8H)}_{\text{Ammonium.}} + 2\,Cl$ Ch締ammonium.

Wenn demnach schwefelsaures Ammoniak durch Kalk zersetzt wird, so entsteht schwefelsaurer Kalk und das Ammoniumoxyd zerfällt in Ammoniak $(2\,N + 6\,H)$ und in Wasser $(2\,H + O)$. Wird Chlorammonium auf dieselbe Weise zersetzt, so wird Wasser auf Kosten des Sauerstoffs des Kalks, und Wasserstoff des Ammoniums, gebildet, wodurch Ammoniak frei und Chlorcalcium auf der andern Seite erzeugt wird.

$2\,Cl + (N_2\,H_8) + Ca\,O$ (Salmiak und Kalk) geben $Cl_2\,Ca$ (Chlorcalcium), $N_2\,H_6$ (Ammoniak) und $H_2\,O$ (Wasser).

Wird nach dieser Ansicht Kalium oder Natriumamalgam $K + Hg$ zusammengebracht mit einer Auflösung von Chlorammonium (Salmiak) $Cl_2 + N_2\,H_8$, so verbindet sich das Chlor mit dem Alkalimetall und das Ammonium mit dem Quecksilber.

Die *olivenfarbige Substanz* des *Kaliums* und *Natriums* bei Einwirkung derselben auf Ammoniakgas ist Kaliumamid, Natriumamid.

### Stickstoff und Stickstoff.

Formel: $N_2O_5$, Am O oder $N_2O_5$, Ak, aq.

### *Salpetersaures Ammoniak (Ammoniacum nitricum).*

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 1 — Ammoniumoxyd | = | 326,95 |
| oder | = | 1003,99 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 2 — Ammoniak | = | 214,47 |
| 1 — Wasser | = | 112,47 |
| 1 At. salpetersaures Ammoniak | = | 1003,99 |

*Synonyme.* Brennbarer Salpeter (Nitrum flammans). Wurde im 17ten Jahrhundert von *Glauber* entdeckt.

§. 504. Als eine ehemals officinelle Verbindung einer stickstoffhaltigen Säure mit einer stickstoffhaltigen Base verdient das salpetersaure Ammoniak hier angeführt zu werden. — Man erhält es durch Sättigung des reinen oder kohlensauren Ammoniaks mit Salpetersäure und Krystallisiren der neutralen Flüssigkeit. — Die *Eigenschaften* dieses Salzes sind: Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen 6seitigen Säulen mit 6 Flächen zugespitzt, oder in dünnen biegsamen Nadeln von faserigem Ansehen; hat einen scharfen, salzigen, bitterlich kühlenden Geschmack. — Beim gelinden Erhitzen zerfällt es in Stickoxydul und Wasser und wird daher zur Darstellung desselben angewendet (S. 217). Auf glühenden Kohlen oder erhitztem Blech u. s. w. verbrennt es unter schwacher Explosion mit gelbem Licht. Es löst sich sehr leicht in Wasser, zerfliefst an der Luft, mufs darum in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

In der Medicin wird es nicht mehr angewendet.

## IV. Chlor. Symb. Cl.

Gewicht eines Atoms = 221,33.
2 At. Cl = 1 Aequivalent Chlor.

*Synonyme.* Chlorine, Halogen, oxydirte Salzsäure, oxygenirte Salzsäure (acidum muriaticum oxygenatum), dephlogistisirte Salzsäure, Bleichsäure, vollkommene Salzsäure, Hyperoxydul der Salzsäure.

Chlorhaltige Räucherungen lehrte schon *Gaubius* aus Heidelberg in der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts bereiten; aber *Scheele* entdeckte 1774 das Chlor und nannte es dephlogistisirte, d. i. seines Brennstoffs beraubte Salzsäure; *Berthollet* erklärte es später für eine mit Sauerstoff überladene (oxygenirte) Salzsäure, bis 1809 *Gay-Lussac* und *Thenard*, nach ihnen *Davy*, durch genaue Versuche darthaten, dafs die völlig wasserleere oxydirte Salzsäure noch nicht zerlegt wurde, aus ihr kein Sauerstoff ausgeschieden werden kann, und man sie als einen noch bis jetzt unzerlegten Stoff ansehen müsse, welchem *Davy* 1810 wegen seiner Farbe den Namen *Chlor* beilegte.

Das Chlor findet sich sehr häufig, in Verbindung mit Metallen, Natrium, Blei, Silber, Quecksilber. Nach *Sprengel* entwickeln auch Salzpflanzen Chlor, was unwahrscheinlich ist, da feuchte Pflanzenstoffe von Chlor zerlegt werden.

§. 505. Man erhält das Chlor, wenn 16 Theile trockenes Kochsalz mit 11½ Theilen Braunsteinpulver gemengt, das

Gemenge mit einem erkalteten Gemische von 32½ Theilen einfachem Schwefelsäurehydrat (englischer Schwefelsäure) und 16 Theilen Wasser in einer geräumigen Retorte oder Kolben, mit pneumatischer Röhre versehen, übergossen und das, anfangs durch gelinde Erwärmung, zuletzt bei verstärkter Hitze, entwickelte Gas über warmem Wasser, oder besser gesättigter Kochsalzlösung, aufgefangen, und in verstopften Flaschen an einem dunklen Ort aufbewahrt wird. — Oder man übergiefst in derselben Vorrichtung 1 Theil gepulverten Braunstein mit 6 Salzsäure von 1,16 spec. Gew. oder mit einem Gemenge von 1 concentrirter Schwefelsäure, 1 Wasser, 4 Theilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. und erhitzt gelinde, so lange sich noch Chlor entwickelt, das man auf die angeführte Art auffängt.

Die Retorte mufs wenigstens den 6—8fachen Inhalt der Mischung fassen, weil sie, besonders anfangs, leicht steigt, man gibt darum anfangs auch kein oder nur ganz wenig Feuer, und verstärkt dieses allmählig, bis zuletzt bei starkem Feuer der Retortenhals sehr heifs ist und kein Gas mehr entwickelt wird. — Vor dem schädlichen Einflufs des Gases sichert man sich am besten durch die S. 131 beschriebene Schwammmaske, welche, wohl befeuchtet, an der äufsern Fläche noch mit einer leichten Kalilösung oder Weingeist, nach *Kastner*, imprägnirt werden kann.

4 At. Chlorwasserstoffsäure 4 (Cl + H) und 1 At. Manganhyperoxyd ($Mn\ O_2$) zerlegen sich gegenseitig in 2 At. Wasser ($2\ H_2\ O$) und Manganchlorid (Mn + 4 Cl). Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun oder grün, welche Farbe von dem gebildeten Chlorid herkommt. Bei gelinder Erwärmung zerlegt sich das Manganchlorid, ein Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlor und Manganchlorür, in welchem letztern die Hälfte des Chlors der Salzsäure zurückbleibt ($4\ Cl\ H + Mn\ O_2 = Cl_2 + Cl_2\ Mn + 2\ aq.$). Vermehrt man die Quantität des Braunsteins und versetzt die Chlorwasserstoffsäure mit ¼ conc. Schwefelsäure, so wird das rückbleibende Manganchlorür ebenfalls zersetzt und sein Chlor entwickelt. Die Zersetzung desselben ist alsdann ähnlich der folgenden. Durch Zersetzung des Kochsalzes (oder Chlormetalle überhaupt) mit Schwefelsäure entsteht bei Gegenwart und durch Zersetzung von Wasser auf der einen Seite Natriumoxyd, was sich mit der Schwefelsäure verbindet und auf der andern Chlorwasserstoffsäure.

$$Cl_2\ Na + H_2\ O + S\ O_3 = Na\ O,\ S\ O_3 + Cl_2\ H_2$$

Die freiwerdende Chlorwasserstoffsäure zerlegt sich in Berührung mit dem Braunstein wie oben.

Durch die Bildung der Salzsäure wird nach der letzteren Erklärung angenommen, dafs Wasser zersetzt und durch die Entstehung des Manganchlorids das Wasser wieder gebildet werde. Um diesen Widerspruch zu vermeiden nimmt *Berzelius* an, dafs das Natrium nicht auf Kosten des Wassers, sondern auf Kosten des Sauerstoffs des Manganhyperoxyds oxydirt werde nach folgendem Schema: Cl + Na (Chlornatrium) + O + O Mn (Manganhyperoxyd) gibt (Chlor) Cl + Na O (Natron) + OM (Manganoxydul), die beiden letztern verbinden sich mit der Schwefelsäure und das Chlor wird frei. Nach dieser Ansicht dürfte man zu keiner Zeit Manganchlorür in der Flüssigkeit finden, was sich aber nachweisen läfst, wenn man die Operation unterbricht; wasserfreie Borsäure, mit Kochsalz und Braunstein zusammengeschmolzen, sollte Chlor entbinden, was man aber nicht bemerkt. Chlor entwickelt sich unter allen Umständen wo höhere Chlorverbindungen in niedere zerlegt werden. Antimonchlorid zerfällt bei 40° in Chlorür (Spiesglanzbutter) und Chlor, Arsenikchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlor und Arsenikchlorür, oder wenn chlorsaure Salze mit mehreren Oxyden zusammengeschmolzen werden, chlorsaures

Kali mit Chromoxyd gibt chromsaures Kali und Chlor. Hyperoxyde, deren Radikale mit Chlor keine entsprechende Chloride bilden können, entwickeln kein Chlor, z. B. Kalk, Baryt, Wasserstoffhyperoxyd.

§. 506. Die *Eigenschaften* des Chlors sind: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Das Gas ist von gelber ins Grünliche ziehenden Farbe. Sein specifisches Gewicht ist, atmosphärische Luft = 1 genommen, 12,44032, oder es ist 322mal leichter als Wasser. Durch starken Druck und Kälte wird es tropfbarflüssig (*Faraday* brachte festes Chlorhydrat in eine starke Glasröhre, schmolz sie zu und erwärmte sie bis 30° R. Das Hydrat schmolz, das Chlor trennte sich vom Wasser und nahm die untere Lage ein. Auch, indem er *trockenes* Chlorgas comprimirte, wurde es tropfbarflüssig) und stellt eine dunkelgrünlichgelbe, sehr bewegliche, äufserst flüchtige Flüssigkeit dar von 1,33 spec. Gewicht. Nicht brennbar; das Gas unterhält auch das Verbrennen der Kohle und kohlenhaltiger Körper nicht, während manche andere verbrennliche Substanzen (Phosphor), mehrere Metalle (Antimon, Kupfer) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur (Quecksilber), unter starker Feuerentwickelung sich damit verbinden. (Wirkt also mehr verbrennend, als verbrennlich.) Riecht höchst unangenehm erstickend; *unathembar*, bewirkt schon, in geringer Menge eingeathmet, Schnupfen, heftigen Husten, Thränen der Augen, oft Blutspeien und Schwindsucht. *Gegengift:* Man empfiehlt Einathmen von hydrothionsaurem Gas in Verbindung mit atmosphärischer Luft (es hebt aber die Entzündung nicht auf und ist sehr nachtheilig) (*Buchner*, dessen Toxikologie, Nürnberg 1827, S. 402), auch Einathmen des Dunstes von Salmiakgeist oder Weingeist (indem man nach *Kastner* ein Stück Zucker mit Weingeist tränkt, diesen in den Mund nimmt und Luft einathmet), (Weingeist und Ammoniak vermehren die Entzündung,) so wie *vorsichtiges* Einathmen von Blausäuredunst werden empfohlen. Das Einathmen von Wasserdampf ist am wirksamsten. Zerstört die Miasmen. Zerstört *im feuchten Zustande* (nicht im trockenen) alle organische Farben, so dafs sie nicht wieder herzustellen sind.

In seiner Verwandtschaft zu den Metallen übertrifft das Chlor meistens den Sauerstoff und die andern Metaloide, es zerlegt die im Wasser löslichen Metalloxyde, die Metallsulfide, Bromide und Iodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die meisten andern bei Glühhitze. Das Chlor ist ausgezeichnet durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff. Feuchtes Chlor dem Sonnenlicht ausgesetzt verschwindet, es wird Chlorwasserstoffsäure gebildet und Sauerstoffgas abgeschieden. Treibt man Chlorgas mit Wasserdampf durch eine glühende Glasröhre, so wird das Wasser auf dieselbe Art zerlegt. Kommt Chlor, Wasserstoff und eine organische Substanz zusammen, welche Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur Wasserzersetzung, es entsteht Salzsäure und der freiwerdende Sauerstoff oxydirt die organische Substanz entweder gänzlich oder nur einen ihrer Bestandtheile (Theorie des Bleichens).

Sehr viele Wasserstoffverbindungen, wie Schwefel-, Brom-, Iod-, Arsenik-Wasserstoff, werden bei gewöhnlicher Temperatur von Chlor zersetzt.

*Medicinische Anwendung:* Die Anwendung des Chlors zum Reinigen der Luft in Hospitälern, als Schutzmittel gegen schädliche Ausdünstungen, ist durchaus zu verwerfen; indem man eine der Gesundheit nachtheilige Materie entfernt, bringt man eine andere, nämlich das Chlor selbst, an ihre Stelle, welches nicht minder schädlich wirkt. Verdampfen von Salpeter-

säure oder Essigsäure ist vorzuziehen, in der Form von unterchlorigsaurem Kalk ist es aber vortrefflich, um den üblen Geruch der Leichen zu zerstören, es wird, wiewohl ohne Erfolg, gegen Lungenschwindsucht angewendet. Will man von diesem Gifte demungeachtet Gebrauch machen, so bereitet man sich das S. 232 angegebene Gemenge von Kochsalz und Braunstein und giefst in einem offenen Gefäfse in kleinen Mengen concentrirte Schwefelsäure unter fleifsigem Umrühren zu. Oder besser gleiche Theile unterchlorigsaurer Kalk (Chlorkalk) und doppelt schwefelsaures Kali werden mit etwas Wasser angerührt; das Chlor verdunstet hier nur langsam und incommodirt die Lungen wenig. 1 bis 2 Kaffeelöffel von jedem, in einer Schale mit etwas Wasser angerührt, reicht für ein Zimmer aus; *Stahl*. Oder man vermengt unterchlorigsauren Kalk mit Wasser und stellt das Gemenge in offenen Schalen in die Zimmer, wo durch Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft die Chlorentwickelung langsam erfolgt. — Vor den schädlichen Dünsten sichert sich der Arbeiter am besten durch die Schwammmaske.

Die Verbindungen des Chlors, welche nicht Säuren sind, nennt man im Allgemeinen *Chloride*. Man unterscheidet *Chlorür*, *Chlorid*, *Perchlorid*. Chlorür ist die niedrigste, Perchlorid die höchste Chlorstufe.

## *Chlor und Wasser.*

### *Wässeriges Chlor.*

*Synonyme.* Wässerige oxydirte Salzsäure, Chlorwasser, Bleichwasser, Aqua oxymuriatica.

**§. 507. Das Chlor verbindet sich ziemlich leicht mit kaltem Wasser.** Leitet man Chlorgas in Wasser von 0°, so bilden sich gelbe Krystalle (festes Chlorhydrat), welche auf 2 At. Chlor 10 At. aq. enthalten.

Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich das wässerige Chlor, wenn das nach §. 505. entwickelte Gas in mehrere (2—3) *Woulf*'sche, zu ⅔ mit Wasser gefüllte Flaschen geleitet wird. Man läfst so lange Gas durchstreichen, als dieses noch absorbirt wird. Die Flaschen müssen hiebei mit Wasser oder Schnee möglichst kalt gehalten werden. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das Wasser ungefähr 2 Volumina Chlor auf.

Zur Entwickelung und Absorbtion des Gases kann der S. 174 u. 182 beschriebene Apparat angewendet werden, und man mufs die dort angeführten und bei der Chlorbereitung überhaupt angezeigten Cautelen beobachten. Die Flaschen werden mit dem S. 209 beschriebenen fetten oder dem Kitt aus Mandelkleie u. s. w. verkittet. Man mufs hinreichend, doch nicht zu viel Wasser anwenden. 16 Theile Kochsalz entwickeln gegen 9,3 Theile Chlor, also 16 Unzen 3912,5 Kubikzolle, diese bedürfen gegen 1956,4 Kubikzolle, also nach S. 209 69⅕ Pfund Wasser. Am bequemsten füllt man 3 bis 4 Glasretorten mit weitem Bauche und langem Halse mit frisch ausgekochtem Wasser, den Bauch ganz, den Hals zur Hälfte, läfst es darin vollkommen kalt werden; man legt die Retorten verkehrt, nämlich, mit der Wölbung auf einen Strohkranz, so dafs Bauch und Hals nach oben gerichtet stehen und leitet vermittelst einer langen Glasröhre das Chlorgas durch den Retortenhals in den Bauch der Retorte. Sobald das Wasser anfängt durch den Retortenhals herauszutreten, hört man auf Chlorgas hineinzuleiten, und verfährt auf dieselbe Weise mit einer zweiten und dritten Retorte. Durch gelindes Bewegen, Schütteln, befördert man die Absorbtion des Chlorgases und leitet wieder aufs neue hinein, bis das Wasser vollkommen gesättigt ist. Nach diesem Verfahren verliert man kein Chlor und ist vor seinen schädlichen Wirkungen aufs vollkommenste geschützt.

Man kann sich auch das wässerige Chlor bereiten, indem man das Gas durch eine pneumatische Röhre in mit kaltem Wasser gefüllte Flaschen strömen läfst, wenn das Gas ⅔ Raum einnimmt, so schüttelt man die Flaschen, lüftet öfter den Stopfer, um den entstandenen leeren Raum mit atmosphärischer Luft zu ersetzen. Wenn *schnell im Kleinen* wässeriges Chlor bereitet werden soll, ist diese Methode vorzuziehen, sonst ist der *Woulf*'sche Apparat zweckmäfsiger.

Das wässerige Chlor hat die Farbe und den Geruch des Gases und einen herben, nicht sauren Geschmack. Gefriert bei 0° R.; zerstört schnell alle Pflanzenfarben, wird darum zum Bleichen und Flecken-Ausmachen angewendet. Beim Erhitzen entweicht das Gas. Licht zerlegt es, entwickelt Sauerstoff und bildet Salzsäure (S. 103). Mufs darum an dunkeln kühlen Orten in mit Glasstöpseln versehenen Flaschen aufbewahrt werden.

Die *Güte* und *Reinheit* des wässerigen Chlors erhellt zum Theil aus den angeführten Eigenschaften. Der Geruch und Geschmack mufs stark nach Chlor, letzterer nicht sauer seyn. Es mufs die Pflanzenfarben schnell zerstören. Indigsolution, eine Auflösung von arseniger Säure in verdünnter Salzsäure, welche eine bestimmte Menge guten Indig enthält, dient zur Vergleichung seiner Stärke am besten, (sogenanntes *Berthollimeter*!? Ueber dergleichen Vorrichtung [*Chlorometer*] vergleiche vorzüglich *Gay-Lussac* im Magaz. für Pharm. Bd. 7. S. 180. und Bd. 15. S. 179 ff. Ferner Annalen d. Pharm. Bd. XVIII. — S. auch den Artikel unterchlorigsaurer Kalk.

*Medicinische Anwendung:* Das wässerige Chlor wird äufserlich zu Einreibungen benutzt. Dient auch gegen ansteckende Krankheiten, wenn die Hände und Gesicht *öfters* mit *verdünntem* wässerigen Chlor gewaschen werden; auch innerlich, im sehr verdünnten Zustande, gegen Schleimfieber u. s. w., selbst gegen Wasserscheu. Bei Arzneiverordnungen werden dem Chlorwasser zuweilen Pflanzenstoffe, Extracte, Syrupe zugesetzt, allein nach einigen Minuten oder Stunden verschwinden in diesen Mischungen alle Zeichen von freiem Chlor, die Flüssigkeiten reagiren sauer und enthalten alsdann Chlorwasserstoffsäure und zersetzte Pflanzenstoffe.

## *Chlor und Sauerstoff.*

§. 508. Das Chlor hat sehr geringe Affinität zum Sauerstoff; es kann sich nicht unmittelbar damit verbinden, nur indirect läfst sich die Verbindung bewirken. Man kennt jetzt 4 Oxydationsstufen des Chlors: *unterchlorige Säure, chlorige Säure, Chlorsäure* und *Ueberchlorsäure*. — Das *Chloroxydul* oder *Chloroxyd, Chlorprotoxyd,* auch *Euchlorine* genannt, welches 1811 *H. Davy* darstellte, und das man erhält, wenn chlorsaures Kali mit überschüssiger verdünnter Salzsäure in einem kleinen pneumatischen Apparate *vorsichtig* erhitzt und das sich entwickelnde Gas über Quecksilber aufgefangen wird; — ein orangengelbes Gas von ungefähr 2,40 spec. Gewicht und unangenehm stechendem Geruch wie Königswasser, das die Pflanzenfarben zerstört und aus gleichen Atomen Chlor und Sauerstoff bestehen soll, ist nach neuern Versuchen von *Soubeiran*, Gemenge von Chlor und chloriger Säure (s. Annalen der Pharmacie Bd. I. S. 258).

### *Unterchlorige Säure (Acidum hypochlorosum).*

Formel: $Cl_2$ O.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 — Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. unterchlorige Säure | = | 542,65 |

Diese Säure entsteht, wenn Chlor in verdünnte Auflösungen von kohlensauren fixen Alkalien, Kalkmilch, Magnesia bei gewöhnlicher Temperatur geleitet wird. Die genannten Metalloxyde werden von dem Chlor zerlegt, in Chlormetall und in unterchlorigsaures Metalloxyd, nach folgendem Schema:

| | | geben | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 At. Metalloxyd | $= 2\,M + 2\,O$ | | 1 At. Chlormetall | $Cl_2 + M$ |
| 4 — Chlor | $= 4\,Cl$ | | 1 — unterchloriges Metalloxyd | $(Cl + O) + (M + O)$ |
| | $2M + 2O + 4Cl$ | | | $4\,Cl + 2\,O + 2\,M.$ |

Diese Verbindungen, welche man von ihren farbenzerstörenden Eigenschaften *Bleichsalze* nannte, wurden von *Berthollet* entdeckt, er hielt sie für oxydirt salzsaure Salze, später galten sie für Verbindungen von Chlor mit Metalloxyden. *Berzelius* machte übrigens, so wie andere Chemiker, Gründe geltend für die Existenz einer eigenthümlichen Oxydationsstufe des Chlors in diesen Salzen, und er verwarf die Ansicht von den Chloralkalien. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Säure wurden 1835 (Annalen der Pharm. XIV. S. 167) von *Balard* ausgemittelt, er nannte sie *unterchlorige Säure.*

§. 509. Reine unterchlorige Säure erhält man, wenn man ihre wässerige concentrirte Auflösung in einer Retorte mit trocknem salpetersaurem Kalk versetzt (welcher ihr das Wasser entzieht) und das Gas in einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Kalk auffängt (Quecksilber wird davon aufs Heftigste angegriffen).

§. 510. *Eigenschaften:* Die unterchlorige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von gelber, etwas dunklerer Farbe als Chlorgas, von starkem durchdringendem Geruch. bei gelinder Wärme zersetzt sie sich in 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, Papier und manche andere organische Körper entzünden sich in dem Gas, es explodirt mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik, Kohle, Metallen, Phosphor-Arsenik- und Schwefel-Wasserstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, einigen Schwefelmetallen und Stickstoffoxydgas; ein Gemenge von unterchloriger Säure mit Wasserstoffgas detonirt beim Anzünden.

Mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zerlegt sich das unterchlorigsaure Gas in Wasser und Chlorgas, bei dieser Zersetzung müssen 2 At. Chlorwasserstoffsäure = 2 At. Chlor + 2 At. Wasserstoffgas mit 1 At. unterchlorige Säure = 2 At. Chlor + 1 At. Sauerstoff geben 1 At. Wasserdampf und 4 At. Chlorgas.

## *Unterchlorige Säure und Wasser.*

§. 511. *Wässerige unterchlorige Säure.* 1 Vol. Wasser absorbirt rasch 100 Vol. unterchlorigsaures Gas.

*Darstellung der wässerigen Säure.* Man füllt eine starke Glasflasche mit Chlorgas und schüttet ein Gemenge von feingeriebenem Quecksilberoxyd und Wasser hinein (auf 100 Cubikzoll Chlorgas ½ Unze Quecksilberoxyd und 2 Unzen Wasser). Beim starken Schütteln wird das Chlorgas rasch absorbirt. die Flüssigkeit ist frei von Quecksilber und enthält die gebildete unterchlorige Säure aufgelöst. Durch vorsichtige Rectification, am besten im luftleeren Raume, kann man sie concentrirter erhalten.

*Erklärung.* Die Darstellung der wässerigen unterchlorigen Säure beruht darauf, dafs sie keine Verbindung mit Quecksilberoxyd einzugehen vermag,

2 At. Quecksilberoxyd 2 (Hg + O) zerlegen sich mit 4 At. Chlorgas (4 Cl) in eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, ($Cl_2$ Hg + Hg O), welche unlöslich im Wasser ist und in 1 At. unterchlorige Säure ($Cl_2$ O) + 2 Hg O + 4 Cl = $Cl_2$ Hg, Hg O + $Cl_2$ O.

*Eigenschaften.* Die wässerige unterchlorige Säure ist schwach gelb gefärbt von schrumpfendem nicht saurem Geschmack und dem Geruch des Gases, färbt die Haut braun, zerlegt sich beim Aufbewahren und Erwärmen in Chlorgas und in Chlorsäure, bleicht und zerstört organische Materien, unter Entwickelung von Chlor und Kohlensäure, gibt an brennbare und metallische Substanzen mit grofser Leichtigkeit ihren Sauerstoff ab, wobei entweder das Chlor frei wird, oder neue Verbindungen eingeht. Mit Ammoniak und Ammoniaksalzen zerlegt sie sich.

Manche Metalle zerlegen die Säure nur bei Gegenwart einer fremden Säure, z. B. Zinn und Zink, diese oxydiren sich auf Kosten des Sauerstoffs der Säure, es entsteht Zinn- oder Zink-Oxyd, welches mit der fremden Säure ein Salz bildet und Chlor wird frei. Silber entzieht der Säure das Chlor und scheidet den Sauerstoff ab. Viele Metalloxydule werden in Oxyde und Hyperoxyde, manche Oxyde, wie Chromoxyd in Säure verwandelt, manche Chlormetalle in Oxyde und Hyperoxyde unter Entwicklung des Chlors.

§. 512. Mit Basen bildet die unterchlorige Säure die unterchlorigsauren Salze, mit den auflöslichen Basen verbindet sie sich direct, kohlensaurer Kalk und Natron werden davon zerlegt unter Entwicklung der Kohlensäure, mit den schweren Metalloxyden geht sie keine Verbindungen ein, indem sie davon entweder durch Chlorentziehung zerlegt oder die Oxyde höher oxydirt werden. Die sogenannten Bleichsalze enthalten unterchlorigsaure Salze, gemengt mit Chlormetallen. Aus den reinen unterchlorigsauren Alkalien wird die Säure durch andere Säuren unverändert abgeschieden; enthält die Auflösung dieser Salze Chlormetalle, so entwickelt sich beim Zusatz einer Säure keine unterchlorige Säure, sondern entweder reines Chlorgas oder ein Gemenge von beiden. (Das Metall des Chlormetalls oxydirt sich bei Gegenwart einer fremden Säure [selbst Kohlensäure] auf Kosten des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure zu Oxyd, was sich mit der fremden Säure verbindet und das Chlor des Chlormetalls und das Chlor der unterchlorigen Säure werden frei.) Beim Kochen zerfallen die reinen und die mit Chlormetallen gemengten unterchlorigsauren Salze (Bleichsalze) in Chlormetalle und in chlorsaure Salze und zwar bilden 3 At. unterchlorigsaures Alkali, 1 Atom chlorsaures Alkali und 2 At. Chlormetall, 3($Cl_2$ + O), 3MO = $Cl_2$ $O_5$, MO + 2$Cl_2$ M.

*Chlorige Säure (acidum chlorosum).* **Formel: $Cl_2$ $O_4$.**

| | |
|---|---|
| 2 At. Chlor | = 442,65 |
| 4 — Sauerstoff | = 400,00 |
| 1 At. chlorige Säure | = 842,65 |

*Synonyme.* Chloroxyd, chlorige Säure, dreifach oxygenirte Chlorine.

Diese Verbindung wurde 1815 vom *Grafen von Stadion* entdeckt und von *Davy*, *Gay-Lussac*, *Soubeiran* genauer untersucht.

Man erhält die chlorige Säure, indem geschmolzenes chlorsaures Kali in ganzen Stücken *sehr vorsichtig* mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, am besten in einem mit Weingeist versetzten Wasserbad, erwärmt wird, damit die Temperatur nicht auf 50° R. steige. Das Gas fängt man über Quecksilber auf. — *Eigenschaften:* Ein intensiv orangengelbes Gas von 2,7 spec. Gewicht. (Läfst sich auch durch Druck und Erkältung tropfbarflüssig darstellen und stellt dann eine dunkelgelbe Flüssigkeit dar.) Riecht nicht so erstickend als Chlor, einigermafsen gewürzhaft. Bleicht feuchtes Lakmus und zerstört schnell alle organische Farben. — Es verbindet sich mit Wasser und ertheilt ihm eine orangengelbe Farbe. Das Wasser nimmt gegen 7 Volumen Gas auf. Die Lösung riecht wie das Gas und schmeckt widerlich schrumpfend, verhält sich sonst wie das Gas; zerfällt im Sonnenlichte in Unterchlorsäure und Chlor.

*Erklärung.* Chlorsaures Kali wird durch Schwefelsäure zersetzt und ein Theil der Chlorsäure abgeschieden, diese zerfällt in chlorige Säure und in Sauerstoff, welcher sich mit unzersetzter Chlorsäure zu Ueberchlorsäure vereinigt; 3 At. Chlorsäure ($3\,Cl_2 + 5\,O$) zerlegen sich in 1 At. Ueberchlorsäure ($Cl_2 + 7\,O$) und 2 At. chlorige Säure ($2\,Cl_2 + 8\,O$).

Die chlorige Säure zerlegt sich in Berührung mit Basen in ein chlorsaures und in unterchlorigsaures Salz. 4 At. chlorige Säure ($4\,Cl_2 + 16\,O$) zerlegen sich in 3 At. Chlorsäure ($3\,Cl_2 + 15\,O$) und in 1 At. unterchlorige Säure ($Cl_2 + O$).

## *Chlorsäure (acidum chloricum).* Formel $Cl_2\,O_5$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Chlor | = 442,65 |
| 5 — Sauerstoff | = 500,00 |
| 1 A. wasserfreie Chlorsäure | = 942,65 |

*Synonyme.* Hyperoxydirte Salzsäure (acidum muriaticum hyperoxygenatum).

*Gay-Lussac* stellte 1814 diese Säure zuerst als Hydrat dar. Sie bildet sich vorzüglich, wenn Chlor mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kali oder Natron zusammenkommt, indem auf der einen Seite ein Chlormetall, auf der andern ein chlorsaures Salz gebildet wird. Aus 12 At. Cl + 6 At. MO entsteht 1 At. chlorsaures Alkali = $Cl_2\,O_5 + MO$ und 5 At. Chlormetall = $5\,Cl_2\,M$. Gleichzeitig bilden sich aber auch unterchlorigsaure Salze, die erst durch anhaltendes Erwärmen und Verdampfen der Lösung zerlegt werden (siehe den vorhergehenden Artikel).

§. 513. Man erhält die *Chlorsäure*, wenn in Wasser gelöster chlorsaurer Baryt mit Schwefelsäure zerlegt wird; die von dem Schwerspath abgegossene, durch Ruhe geklärte Flüssigkeit verdunstet man bei gelinder Wärme, bis sie ein spec. Gewicht von 1,3 hat. — Oder man zerlegt eine concentrirte heifse wässerige Lösung von chlorsaurem Kali mit Fluorsilicium-Wasserstoffsäure, es bildet sich, im Wasser kaum lösliches, Fluorsilicium-Kalium, was sich zu Boden setzt. man giefst die überstehende klare Flüssigkeit ab und läfst sie durch Abdampfen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich concentriren. — Es ist eine farblose, möglichst concentrirt, gelbe tropfbare Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz; im verdünnten Zustande geruchlos, concentrirt einen der Salpetersäure

ähnlichen Geruch verbreitend, von stechend saurem, etwas zusammenziehenden Geschmack, röthet Lakmus und bleicht es nach einiger Zeit, eben so andere Pflanzenfarben. — Bei der Destillation zerlegt sie sich in Ueberchlorsäure unter Freiwerden von Chlor und Sauerstoffgas, aus 2 Atomen Chlorsäure ($2 Cl_2 + 10 O$) entsteht 1 Atom Ueberchlorsäure ($Cl_2 + 7 O$) und es werden frei 2 Cl und 3 O. Licht verändert sie nicht, viele Wasserstoffverbindungen, Salzsäure, Hydrothionsäure, viele organische Substanzen u. s. w. zerlegen sie. (Trockenes Löschpapier in sehr concentrirte Chlorsäure getaucht, entzündet sich beim Herausziehen aus derselben, Alkohol damit in Berührung gebracht, kocht lebhaft, es bildet sich Essigsäure, *Serullas.*) — Sie läfst sich nicht im wasserleeren Zustande darstellen.

§. 514. Mit Basen bildet die Chlorsäure die *chlorsauren Salze.* Der Sauerstoff der Basis verhält sich in diesen Salzen zu dem Sauerstoff der Säure wie 1 : 5. (Ihre Bildung siehe oben). Diese sind sämmtlich in Wasser löslich. In der Hitze werden sie zerlegt. Die chlorsauren Alkalien entwickeln bei gelinder Hitze Sauerstoff und verwandeln sich dabei zum Theil in überchlorsaure Salze, bei stärkerer (Glüh-) Hitze liefern sie allen Sauerstoff der Säure und Base, und es bleibt Chlormetall (S. 199). Mit brennbaren Körpern verpuffen sie beim Erhitzen, oft durch den blofsen Schlag oder Berührung mit Vitriolöl, leicht und meistens sehr heftig. Salzsäure entwickelt aus ihnen chlorige Säure (chlorige Säure und Chlor, *Soubeiran*), indem sie selbst durch die entwickelte Chlorsäure zerlegt wird. Ihr Wasserstoff tritt an einen Theil Sauerstoff der Chlorsäure, bildet Wasser, die partiell desoxydirte Chlorsäure entweicht mit dem Chlor der Salzsäure. (S. Chloroxydulbereitung.) Concentrirte Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte chlorige Säure, und es bleibt überchlorsaures Salz. Die chlorsauren Salze wirken nicht auf organische Farben, sie schlagen kein Metallsalz nieder.

## *Ueberchlorsäure (acidum perchloricum).*

Formel $Cl_2 O_7$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 7 At. Sauerstoff | = | 700,00 |
| 1 At. wasserfreie Säure | = | 1142,65 |

*Synonyme.* Oxygenirte Chlorinsäure, oxydirte Chlorsäure, acidum chloricum oxygenatum.

Diese Säure wurde 1815 vom *Grafen von Stadion* entdeckt. — Man erhält sie durch Destillation der Chlorsäure (§. 511), oder durch Zerlegung des überchlorsauren Kali's (dessen Bildung siehe später) mit Schwefelsäure. Man destillirt überchlorsaures Kali mit seinem gleichen Gewicht Vitriolöl, welches vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt wurde, bei gelinder Wärme. Das Destillat wird durch Barytwasser von Schwefelsäure, durch Silberoxyd von Salzsäure gereinigt, und durch Abdampfen concentrirt. Auch läfst sie sich durch Zerlegung des überchlorsauren Kali's mit Fluorsilicium, Wasserstoffsäure, Kieselerde, ähnlich wie die Chlorsäure (§. 513), darstellen. Diese

Säure ist eine der vorigen ähnliche Flüssigkeit. Durch vorsichtiges Erhitzen der concentrirten Säure mit dem 4—5fachen Volumen Vitriolöl in einem Destillirapparat, kann man einen Theil in fester Form erhalten; sie ist so eine weifse, mit Krystallen, die 4seitige Säulen sind, untermengte Masse; an der Luft bildet sie dicke weifse Nebel und zerfliefst. Die concentrirteste flüssige hat ein spec. Gewicht von 1,65, ist geruchlos, schmeckt rein und angenehm sauer; röthet Lakmus, *ohne die Farbe zu zerstören.* Sie siedet bei 100° R. und läfst sich unzersetzt überdestilliren. Wird weder durch Licht, noch durch Salz- oder Hydrothionsäure, noch durch Alkohol zerlegt. — Sie hat grofse Affinität zu den Basen. Die Verbindungen mit Kali und Ammoniak sind schwerlöslich, die übrigen meistens leichtlöslich in Wasser und an der Luft zerfliefslich. Die Salze sind schwerer zerlegbar in der Hitze als die chlorsauren, verpuffen nur schwach mit verbrennlichen Körpern, und werden bei gewöhnlicher Temperatur selbst durch Schwefelsäure nicht zersetzt; auch Salzsäure verändert sie nicht. — Nicht officinell. Sie kann aber zum Unterscheiden und Trennen des Kali's vom Natron angewendet werden.

Diese Säure möchte zweckmäfsiger Chlorsäure, die vorhergehende aber chlorige Säure genannt werden. Denn da sie den Sauerstoff inniger gebunden hält, als jene, so kann sie nicht als eine damit überladene Säure angesehen werden. Ueberhaupt möchte es wohl keine sogenannte *oxygenirte Säure* in dem früher angenommenen Sinne geben! —

## *Chlor und Wasserstoff.*

### *Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure (acidum muriaticum, hydrochloricum).* Formel Cl H.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Chlor | = | 221,3300 |
| 1 At. Wasserstoff | = | 6,2398 |
| 1 At. Salzsäure | = | 227,5698 |

2 At. Salzsäure $Cl_2 H_2$ sind gleich 1 Aequivalent Salzsäure.

*Synonyme.* Kochsalzsäure, Meersalzsäure, Chlorwasserstoffsäure, Hydrochlorsäure, Hydralogen, salzige Säure.

Die wasserhaltige Salzsäure ist schon sehr lange bekannt. *Basilius Valentinus* beschrieb sie im 15ten Jahrhundert. *Glauber* lehrte sie im 17ten Jahrhundert durch Zerlegung des Kochsalzes mit Schwefelsäure bereiten. *Priestley* stellte 1774 zuerst das reine Gas dar. *Davy* bewies 1810 ihre Zusammensetzung aus Chlor und Wasserstoff.

Die Salzsäure findet sich frei bei Vulkanen, auch im Magen der Thiere; an Basen gebunden sehr häufig im anorganischen und organischen Reiche. Sie bildet sich, wenn gleiche Maafse Chlor und Wasserstoff in einem farblosen oder violetten Glase dem Sonnenlicht ausgesetzt, oder wenn das Gasgemenge mit einem Licht oder durch den elektrischen Funken entzündet wird. Die Vereinigung geschieht unter heftiger Explosion, wobei sehr leicht die Gefäfse zerschmettert werden. (Vorsicht bei Anstellung dieser Versuche; am besten füllt man grüne Medicingläser zur Hälfte mit Chlor und Wasserstoffgas, umgibt sie lose mit grauem Papier, und wirft sie wohl verstopft beim Sonnenschein in die Luft, so wie das Papier sich von der Flasche trennt, zerplatzt sie mit einem starken Knall. Wenn das Chlor vorwaltet, so entzündet sich das Gemisch häufig beim blofsen Tageslicht; *Döbereiner.*) Es erzeugt sich ein gleiches Volumen salzsaures Gas. Beim Tageslicht erfolgt die Verbindung langsamer ohne Explosion; im Dunkeln vereinigen sich beide Gasarten nicht. — Das Chlor zersetzt alle Wasserstoffverbindungen und erzeugt Salzsäure; Phosphorwasserstoff, Hydrothionsäure, Hydriodsäure u. s. w. werden dadurch zerlegt; unter Einwirkung des Lichts zerlegt es das Wasser (S. 66), bil-

det Salzsäure, der Sauerstoff wird frei, ist er bei seiner Entwickelung mit organischen Farben in Berührung, so zerstört er sie, *bleicht* (s. S. 233).

§. 515. Die wasserleere Salzsäure erhält man, wenn Kochsalz in einem pneumatischen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und das durch gelinde Wärme ausgetriebene Gas über Quecksilber aufgefangen wird.

Die *Eigenschaften* der reinen Salzsäure sind: Es ist ein farbloses Gas von 1,256 specifischem Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen, oder 644mal leichter als Wasser. Auf $\frac{1}{40}$ seines Volumens zusammengeprefst und erkältet wird es tropfbarflüssig, in diesem Zustande ist es farblos-durchsichtig und sehr flüchtig. Riecht eigenthümlich stechend, erstickend; nicht brennbar, unterhält weder das Verbrennen noch Athmen. Ein Licht in das Gas getaucht erlöscht schnell unter grünlichem Schein, Thiere ersticken sehr schnell darin. Röthet stark Lakmus, raucht an feuchter Luft.

Wird langsam durch wiederholte elektrische Funken zerlegt. Mit Sauerstoff verpufft es durch den elektrischen Funken, bildet Wasser und scheidet Chlor ab. Salpetersäure bildet Wasser und chlorhaltige salpetrige Säure (S. 245). Mehrere Metalle zerlegen es bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, bilden Chlormetalle und scheiden Wasserstoff ab. Desgleichen mehrere Metalloxyde für sich oder an Säuren gebunden, wie Silber-, Bleioxyd und deren Salze, bilden Chlormetalle und Wasser. Erhitzt man Aetzbaryt oder Aetzkalk in chlorwasserstoffsaurem Gas, so wird er lebhaft rothglühend, es entsteht Wasser und geschmolzenes Chlor-Calcium oder -Barium.

## *Salzsäure und Wasser.*

*Wässerige Salzsäure*, im concentrirten Zustande *rauchende Salzsäure* (*acidum muriaticum seu hydrochloricum fumans, spiritus salis fumans Glauberi*), im verdünnten *gemeine Salzsäure* (*acidum muriaticum dilutum, spiritus salis communis*).

§. 516. Das salzsaure Gas verbindet sich rasch unter Wärmeentwickelung mit Wasser, selbst mit Eis; 1 Volumen Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur bis 480 Volumina salzsaures Gas auf, und bildet damit die *tropfbarflüssige wässerige Salzsäure* von 1,1958 spec. Gewicht. — Man bereitet sie zum pharmaceutischen Gebrauch am besten, indem 10 Theile Kochsalz mit 12 Theilen Schwefelsäurehydrat, welche vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden, nachdem die Mischung erkaltet ist, in einer geräumigen Retorte, mit einer, eine Woulfische Röhre enthaltenden Vorlage versehen, destillirt werden. Das Gas wird in eine Flasche, welche 40 Theile kaltes Wasser enthält, geleitet, es ist nicht nöthig, dafs die Röhre ins Wasser taucht. Bequemer stellt man sich reine Salzsäure durch Rectification der käuflichen Salzsäure dar (Apparat zur Rectification siehe Fig. 16. A.). Man setzt der käuflichen Salzsäure, welche meistens schweflige Säure enthält, und gewöhnlich 22° nach Baumé 1,18 specifisches Gewicht zeigt, feinzerriebenen Braunstein in

kleinen Portionen vorher zu, wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt wird, auf 1 ℔ hat man selten mehr als ½ Unze nöthig.

Bei der Rectification wird ¼ von dem Volumen der rohen Salzsäure Wasser vorgeschlagen, und dieses beständig kalt erhalten. Man destillirt, wenn man concentrirte Salzsäure haben will, nur die Hälfte über, das Destillat besitzt ein spec. Gewicht von 1,13 = 17° Baumé. Nimmt man die übergegangene Salzsäure hinweg, und destillirt den Rückstand in der Retorte bis zur Trockne, so erhält man eine Säure von 1,10 spec. Gew. oder 14° Baumé.

Zur Bereitung der Salzsäure dient der S. 182 beschriebene Apparat. Die Vorlegflasche mufs geräumig, im Verhältnifs ziemlich hoch seyn. Man gibt, nachdem der Apparat mit Mandelkleie u. s. w. gehörig verkittet ist, *sogleich* gelindes Feuer (ein zu langes Stehen des Gemenges von Kochsalz und Schwefelsäure macht, dafs bei nachheriger Erhitzung die Masse leicht übersteigt, wobei nicht selten die Gefäfse zerspringen), unterhält dasselbe so lange mäfsig, als sich das Gas rasch entwickelt; verstärkt es nach und nach im Verhältnifs, wie die Gasentwickelung langsamer geht, bis zuletzt bei einer Hitze, wobei der Inhalt der Retorte fast schmilzt, sich nichts mehr entwickelt. Die Gasentwickelung hört beim Trockenwerden der Salzmasse oft plötzlich auf, beginnt aber wieder, wenn das Feuer verstärkt wird, und man verlöre eine nicht unbeträchtliche Menge Säure, wenn zu früh mit Feuern aufgehört würde. Eine allzugrofse Hitze anzuwenden ist jedoch überflüssig, ja zweckwidrig, weil das Kochsalz bei dem angegebenen Verhältnifs zur Schwefelsäure leicht vollständig zerlegt wird, und eine zu grofse Hitze das Präparat mit Schwefelsäure verunreinigen könnte.

Zur Bereitung der *rauchenden* Salzsäure schlägt man weniger Wasser vor, kühlt die Flasche immer wohl ab, und leitet so lange salzsaures Gas zu, bis die Blasen nicht mehr verschwinden, sondern auf der Oberfläche der Flüssigkeit unverändert zerplatzen. Oder man nimmt zum Arzneigebrauch auf die angeführte Menge Kochsalz und Schwefelsäure nur 50 Theile Wasser in die Vorlegflasche.

Der Rückstand in der Retorte wird auf Glaubersalz benutzt. — Die *Erklärung* des Processes ist der bei der Chlorbereitung S. 232 gegebenen gleich, nur dafs hier die ausgeschiedene Salzsäure nicht wieder zerlegt, sondern als solche entwickelt wird. — Wird weniger als die angegebene Menge Schwefelsäure genommen, so bleibt ein Theil des Kochsalzes unzerlegt, obgleich der Rückstand sauer ist. Man spart also bei dem angegebenen Verhältnifs an Kochsalz, vorzüglich aber an Raum der Gefäfse, und die Zersetzung geht weit leichter von Statten. Nimmt man 2 Atome Schwefelsäure auf 1 Atom Kochsalz, so geht die Zerlegung rascher, doch gewinnt man nicht mehr Salzsäure.

§. 517. Die *Eigenschaften* der tropfbarflüssigen wässerigen Salzsäure sind denen des Gases bis auf die Form analog. Sie hat einen sehr sauren Geschmack, wirkt ätzend. Die concentrirte raucht an der Luft, und hat den stechenden Geruch des Gases. Sie kocht früher als Wasser, verliert Gas und wird schwächer; eine mäfsig verdünnte Salzsäure raucht nicht an der Luft, kocht schwieriger als Wasser und destillirt als Ganzes über; sehr verdünnte Salzsäure wird durch Abdampfen concentrirt. — Die übrigen Zersetzungen sind denen des Gases gleich; das empfindlichste Reagens auf Salzsäure ist salpetersaures Silberoxyd oder ein anderes Silbersalz, welches im gelösten Zustande damit einen weifsen käsigen, am Lichte sich schwärzenden, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (Hornsilber), desgleichen salpetersaures Queeksilberoxydul, welches einen weifsen gallertartigen Niederschlag (Merc. dulcis) hervorbringt,

weniger empfindlich sind Bleioxydsalze, sie bilden einen weifsen, pulverigen, in viel heifsem Wasser löslichen Niederschlag (Hornblei).

Nach *Edmund Davy* enthält die wässerige Salzsäure an Gas:

| *Spec. Gew.* | *Säure-Procent.* | *Spec. Gew.* | *Säure-Procent.* |
|---|---|---|---|
| 1,21 | 42,43 | 1,11 | 22,22 |
| 1,20 | 40,80 | 1,10 | 20,20 |
| 1,19 | 38,38 | 1,09 | 18,18 |
| 1,18 | 36,36 | 1,08 | 16,16 |
| 1,17 | 34,34 | 1,07 | 14,14 |
| 1,16 | 32,32 | 1,06 | 12,12 |
| 1,15 | 30,30 | 1,05 | 10,10 |
| 1,14 | 28,28 | 1,03 | 8,08 |
| 1,13 | 26,26 | 1,02 | 6,06 |
| 1,12 | 24,24 | 1,01 | 2,02 |

Die concentrirte Salzsäure zum medicinischen Gebrauch soll 1,13 wiegen, die verdünnte 1,06.

*Prüfung auf Reinheit.* Die Salzsäure mufs wasserhell seyn, die verdünnte nur einen sehr schwachen Geruch besitzen. Die käufliche rohe ist gelb gefärbt, im Grofsen in eisernen Gefäfsen bereitet, mit schwefliger Säure verunreinigt, und riecht safranartig. Eine eisenhaltige Salzsäure gibt mit blausaurem Eisenoxydulkali sogleich einen blauen Niederschlag (Berlinerblau), und wenn sie vorher mit einem Alkali neutralisirt wurde, mit Gallus-Tinktur einen schwarzblauen (Tinte). Selten ist ein geringer *Chlorgehalt* die Ursache dieser Farbe und des eigenthümlichen Geruchs. Der Chlorgehalt verliert sich von selbst beim Aufbewahren. Sehr häufig rührt die gelbe oder gelbliche Farbe nicht von Eisen, sondern von organischen Materien her, die kleinste Menge Kork, Stroh u. s. w. in die Säure geworfen, färben sie gelb. In dem Apparate Fig. 16 A. rectificirt, wird sie stets farblos erhalten. — Eine farblose Säure erhält man sogleich bei der Bereitung, wenn das zuerst entwickelte Gas abgesondert, und das nachfolgende von reinem Wasser absorbirt wird. Die zugleich tropfbarflüssig übergehende Salzsäure, welche sich in der Vorlage sammelt, vermischt man mit der zuerst durch Absorbtion des Gases erhaltenen, und benutzt sie zum pharmaceutischen Gebrauche. Mit Chlorbariumlösung darf die *verdünnte* Salzsäure keinen Niederschlag hervorbringen. (Die reine concentrirte bringt einen Niederschlag hervor, nämlich von Chlorbarium, welches darin unlöslich ist, welcher Niederschlag aber auf Wasserzusatz verschwindet.) Die Salzsäure mufs das angegebene specifische Gewicht besitzen. Wenn die Salzsäure Arseniksäure, arsenige Säure oder schweflige Säure enthält, so gibt sie beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, welcher entweder blos Schwefel (bei der Gegenwart von schwefliger Säure) oder Schwefelarsenik ist. Die Gegenwart der schwefligen Säure entdeckt man am besten auf die Weise, dafs man die verdünnte Salzsäure mit der Auflösung eines Barytsalzes vermischt, entsteht in diesem Falle sogleich ein Niederschlag, so enthielt sie Schwefelsäure; wird sie von dem Niederschlag abfiltrirt, die klare Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt und erwärmt, und entsteht in diesem Fall ein neuer Niederschlag, so ist die Gegenwart von schwefliger Säure bewiesen.

*Medicinische Anwendung.* Die Salzsäure wird in Mixturen innerlich gegeben, auch wird sie äufserlich zum Waschen verwendet. Sie darf nicht in Verbindung mit Basen und den S. 242 angezeigten Reagentien gegeben werden. — In der Pharmacie wird sie zu mehreren Präparaten verwendet.

§. 518. Mit den Metalloxyden zerlegt sich die Salzsäure und bildet Chlormetalle und Wasser (früher salzsaure Salze), mit manchen Hyperoxyden Chlor und Chlormetall. Sie

sind in Wasser, viele auch in Weingeist löslich, einige basische ausgenommen. Nur einige Chlormetalle, wie Chloralumium u. s. w., kann man in ihrer Auflösung in Wasser als salzsaure Salze betrachten; sie zerlegt die meisten Metalloxydsalze, schwefelsaures Kupferoxyd u. s. w., unter Bildung von Chlormetallen und unter Abscheidung der Säure.

### *Chlor und Stickstoff.*

Das Chlor verbindet sich mit Stickstoff zu einer heftig knallenden Substanz, *Chlorstickstoff.* Man erhält die Verbindung, wenn Chlorgas in eine wässerige Lösung eines Ammoniaksalzes (Salmiak u. s. w.) geleitet wird. Das Chlor wird absorbirt. (Die Erklärung über die Bildung des Chlorstickstoffs s. S. 227.) — Es ist eine gelbliche tropfbare Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz, schwerer als Wasser, sehr flüchtig. — Durch die geringste Veranlassung wird diese Verbindung zersetzt, Erhitzen, blofse Berührung mit vielen Körpern, wie Phosphor, fetten und ätherischen Oelen, u. v. a. wird sie unter der heftigsten Explosion in Chlor- und Stick-Gas zerlegt. — Grofse Vorsicht bei diesen Versuchen. (Vergl. auch *Serullas* in den Annalen de chimie et de phys. T. XLII. p. 205. und Mag. f. Pharm. Bd. 32. S. 285.) — Nicht officinell.

§. 519. Die zu beschreibenden officinellen Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und den früher abgehandelten Stoffen sind: die *chlorhaltige Untersalpetersäure* und das *salzsaure Ammoniak.*

### *Chlorhaltige Untersalpetersäure.*

*Synonyme.* Salpetersalzsäure, Königswasser, Goldscheidewasser (Acidum nitro-muriaticum, aqua Regis).

Das Königswasser war schon im 8ten Jahrhundert *Geber'n* bekannt.

§. 520. Durch blofses Vermischen von einem Theil Salpetersäure mit zwei bis drei Theilen Salzsäure, oder Lösen eines Chlormetalls in Salpetersäure, eines salpetersauren Salzes in Salzsäure, wird die chlorhaltige Untersalpetersäure erhalten. — Die Salzsäure wird in diesen Fällen zerlegt, ihr Wasserstoff tritt mit einem Theil Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser zusammen, es wird Chlor frei und Untersalpetersäure gebildet, welche das Goldscheidewasser ausmachen. Es wird nur so viel Salzsäure und Salpetersäure zerlegt, als die Flüssigkeit Chlor aufzunehmen vermag, wird das Chlor hinweggenommen (durch ein Metall) oder ausgetrieben (durch Erhitzen), so geht die Zersetzung beider Säuren weiter fort. Diese Verbindung stellt eine bräunlichgelbe rauchende Flüssigkeit dar, von unangenehmem Geruch nach Chlor und Untersalpetersäure.

Wird in der Pharmacie zum Auflösen des Goldes angewendet. Man mufs hierbei Kochen vermeiden, indem sonst Chlor unbenutzt ausgetrieben wird.

## *Salzsaures Ammoniak (Ammoniacum muriaticum).* *Chlorammonium.*

Formel $Cl_2\,H_2 + N_2\,H_6$, oder $2\,Cl\,H$, Ak, oder $Cl_2$, $N_2\,H_8$, oder $Cl_2$ Am.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Salzsäure | = | 455,13 |
| 2 At. Ammoniak | = | 214,47 |
| 1 At. Salmiak | = | 669,60 |

*Synonyme.* Salmiak (Sal Ammoniacum, Sal Armoniacum), Murias Ammoniac, (Chloretum Ammonii).

Der Salmiak war schon den alten Aegyptiern bekannt; die Gebrüder *Gravenhorst* in Braunschweig errichteten 1759 die erste Salmiakfabrik in Deutschland. — Er findet sich bei Vulkanen, auch im Harn.

§. 521. Man bereitet den Salmiak im Grofsen. In Aegypten wird er aus dem Rufs des verbrannten Kameelmistes durch Sublimation erhalten. (*Sal Ammon. aegyptiacum.*) In Europa bereitet man ihn aus dem durch trockene Destillation der Steinkohle oder thierischer Theile, oder durch Fäulnifs erhaltenen unreinen kohlensauren Ammoniak; dieses wird entweder gerade mit Salzsäure neutralisirt, oder mit Chlorcalcium (salzsaurem Kalk), Chlormagnesium (salzsaurer Magnesia, der Mutterlauge einiger Salzsoolen) versetzt, und durch Krystallisation gereinigt. Oder man neutralisirt es mit Schwefelsäure, oder zersetzt es mit Eisenvitriol oder Gyps. Das erhaltene schwefelsaure Ammoniak wird mit Kochsalz versetzt und der erzeugte Salmiak durch Krystallisation von schwefelsaurem Natron getrennt und sublimirt; oder man unterwirft das zur Trockne verdampfte Salzgemische in Glasgefäfsen der Sublimation. — Durch doppelte Wahlverwandtschaft bildet sich aus dem schwefelsauren Ammoniak und Chlornatrium salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron, welche durch Krystallisation getrennt werden. Der Salmiak wird durch wiederholtes Krystallisiren oder durch Sublimation gereinigt. Beim Sublimiren des trockenen Gemenges steigt der Salmiak auf, und Glaubersalz bleibt als Rückstand in dem Kolben. Zum medicinischen Gebrauche wird der im Handel vorkommende Salmiak, wenn er nicht völlig rein ist, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Krystallisation gereinigt.

§. 522. Die *Eigenschaften* des salzsauren Ammoniaks sind: Es krystallisirt in regelmäfsigen Octaedern und deren Abänderungen (nach *Marx* ist die Kernform des Salmiaks das Trapezoeder); gewöhnlich bildet es zarte federartige Krystalle (*gereinigtes salzsaures Ammoniak, Ammoniacum muriaticum depuratum,* einfache Salmiakblumen, flores Salis Ammoniaci simplices). Im Handel kommt der Salmiak meistens in hohlen, durchscheinenden, weifsen Scheiben vor, von dichtem, etwas zähen faserigen Gefüge, die in der Mitte ein Loch haben (*sublimirter Salmiak*); öfters ist die äufsere Seite braun oder schwarz, was beim ägyptischen der Fall ist; deshalb man in Europa ganz unnöthiger Weise diese schwarze Aufsenseite künstlich nachgemacht, und so den Salmiak verunreinigt hat. Oder er kommt krystallisirt in Zuckerhutform vor (*Braunschweiger Salmiak*). Er hat einen stechend salzigen, urinösen Geschmack, wird nur in sehr feuchter Luft etwas feucht. In der Hitze ist er ohne Zerlegung flüchtig. — Er löst sich in 3 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser. Erregt

bei seiner Lösung beträchtliche Kälte. In absolutem Weingeist ist er sehr wenig löslich, leichter in wässerigem. — Der Salmiak wird durch die bei den Ammoniaksalzen im Allgemeinen erwähnten Basen zerlegt. Es ist schwer, den Salmiak, seiner zähen Beschaffenheit wegen, in feinem Pulver zu erhalten, am besten erhält man ihn sehr fein zertheilt, wenn man eine kochend gesättigte Auflösung davon in einer Flasche bis zum Erkalten schüttelt, die feinen Krystalle abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Salmiak mufs schön weifs und trocken seyn, völlig neutral, nicht metallhaltig, welches durch Hydrothionsäure erforscht wird, und sich in der Hitze vollständig verflüchtigen. Hydrobromsäure, welche darin vorkommt, entdeckt Chlor, welches die Lösung gelb, und Aether, welcher sich mit der mit Chlor versetzten Flüssigkeit braun färbt (siehe Brombereitung S. 247).

*Anwendung.* Man wendet den Salmiak innerlich und äufserlich zu kaltmachenden Mischungen an, meistens in Lösungen, auch in Pillenform; er darf mit keinen fixen Alkalien vermischt werden, auch nicht mit Salzen der Alkalien, welche eine schwächere Säure als die Salzsäure enthalten; Schwefel- und Salpetersäure zerlegen ihn, desgleichen viele Salze, besonders Erd- und Metallsalze dieser Säuren. Dient in der Pharmacie zur Bereitung des reinen und kohlensauren Ammoniaks, des eisenhaltigen Salmiaks; wird beim Verzinnen kupferner Gefäfse und beim Löthen angewendet; als Beitze beim Färben u. s. w.

### *Unterchlorigsaures Ammoniak*

erhält man nach *Soubeiran*, wenn unterchlorigsaure Kalklösung vorsichtig mit neutralem kohlensauren Ammoniak versetzt wird, so lange noch ein Niederschlag sich bildet. Eine bleichende Flüssigkeit, von schwachem Chlorgeruch. Wird sehr leicht zerstört, Säuren entbinden daraus Chlor (S. 231); beim Erhitzen zerfällt sie in Stickgas, Salmiak und Salzsäure (Annalen der Pharm. Bd. 1. S. 281). — Nicht officiuell. — Durch Vermischen von unterchloriger Säure mit Ammoniak erhielt *Balard* eine bleichende Flüssigkeit, sehr leicht unter Entwicklung von Stickstoff zersetzbar.

### *Chlorsaures Ammoniak*

wird durch unmittelbares Vermischen der Chlorsäure mit wässerigem Ammoniak oder Zersetzen von chlorsaurem Baryt u. s. w. mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. In zarten Nadeln krystallisirendes, leicht verpuffendes Salz. — Nicht officinell.

*Chlor und Metalle.* Die meisten Metalle verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Glühhitze direct mit dem Chlor, viele unter Entwicklung von Feuer. In seiner Verwandtschaft zu den Metallen übertrifft das Chlor meistens den Sauerstoff, es zerlegt die Metalloxyde, die auflöslichen bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Chlormetallen und einigen Oxydationsstufen des Chlors, beim Glühen unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Bildung von Chlormetall. Es entstehen ferner Chlormetalle durch Zusammenbringung von Chlorwasserstoffsäure mit den Metalloxyden, gleichgültig ob das Metalloxyd direct oder an eine Säure gebunden damit in Berührung gebracht wird (salzsaure Salze). Die meisten Chlormetalle sind in Wasser unzersetzt löslich, die Chloride der Metalloide zersetzen sich mit Wasser, eben so auch manche Metallchloride, in Oxyde und in Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Die Chlormetalle mit alkalischer Basis werden durch Schwefelsäure zersetzt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Bildung eines schwefelsauren Salzes, eine Anzahl anderer, Chlorsilber, Kupferchlorid u. s. w. nicht. Die auflöslichen Chlormetalle geben mit Reagentien die S. 242 bei der Salzsäure angeführten Niederschläge. Manche Oxyde werden durch Glühen in Chlorgas nicht zersetzt, Kieselerde, Chromoxyd, Thonerde, diese werden bei Gegenwart von Kohle und Chlor leicht in Chloride mit Bildung von Kohlenoxyd zersetzt.

## V. *Brom.* Symb. Br.

Atomgewicht = 489,15.
2 At. Brom sind gleich einem Aeq. Brom.

*Synonyme.* Murid, Murine.

Das Brom entdeckte *Balard* im Jahr 1826. — Es findet sich nebst Iod im Meerwasser und vielen in demselben vorkommenden niedrigen Pflanzen- und Thier-Gebilden, im todten Meere, ferner in manchem Steinsalz, mehreren Soolen (vorzüglich reichlich in der Soole zu *Kreuznach*) und in einigen Zinkerzen.

**§. 523.** Man erhält das Brom nach *Balard*, indem in die bromhaltige Mutterlauge des Meerwassers oder der Soolen Chlorgas geleitet wird, so lange sich dieselbe färbt, (dabei ist aber ein Ueberschufs zu vermeiden, weil sich sonst Chlorbrom bildet, wodurch Verlust entsteht). Die gelb- oder braungefärbte Flüssigkeit schüttelt man mit Aether, scheidet den bromhaltigen Aether ab und wiederholt die Operation mit neuen Aethermengen so lange, als sich derselbe braun färbt. Sämmtlichen Aether versetzt man (so schnell als möglich) mit Aetzkaliflüssigkeit und schüttelt tüchtig, bis der Aether wasserklar ist, scheidet die Kalilösung vom Aether, verdampft sie zur Trockne und glüht den Rückstand. Dieser wird mit ⅓ (besser mehr!) Braunstein genau gemengt, wenigstens das gleiche Gewicht Vitriolöl (das vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt wurde) zugesetzt und aus einer Retorte mit langem Halse, welcher in eine mit kaltem Wasser zum Theil gefüllte Vorlage taucht, und die immer möglichst kalt erhalten wird, bei sehr gelinder Wärme destillirt. Oder man destillirt das Brom geradezu ab, nachdem es mittelst Chlor aus der Mutterlauge abgeschieden wurde, ohne dasselbe vorher mittelst Aether abzuscheiden. (Enthält die Mutterlauge zugleich Iod, so entfernt man dieses zuvor durch Niederschlagen desselben mit einem Kupferoxydsalz, s. S. 253.) — *Desfosses* versetzt die Mutterlauge mit ⅙ vorher zu Brei gelöschtem Kalk und verdampft das Filtrat unter öfterm Entfernen des herausfallenden Salzes bis auf $^1/_{10}$ (*Löwig* versetzt alsdann die Lauge mit Glaubersalz, entfernt den Gyps und das Kochsalz durch Koliren und Verdampfen) und destillirt mit Zusatz von Salzsäure und Braunstein das Brom ab. — *Hermann* versetzt die Mutterlauge mit etwas Schwefelsäure, destillirt die Salzsäure ab, trennt die schwefelsauren Salze vom Rückstand durch Krystallisation und behandelt nun die Flüssigkeit mit Braunstein und Vitriolöl. — *Löwig* dampft die Mutterlauge (der Kreuznacher Soole) bis auf ⅓ ab; nach einigen Tagen ist viel Salz angeschossen, derselbe giefst das Flüssige ab, versetzt es, so lange ein Niederschlag entsteht, mit Schwefelsäure, entfernt diesen durch Koliren und Pressen, verdampft das Flüssige zur Trockne, löst die Masse in ihrem gleichen Gewichte Wasser, kolirt, versetzt das Flüssige mit hinreichend Schwefelsäure (oder Salzsäure) und

Braunstein, und destillirt das freiwerdende Brom in eine kalt gehaltene (mit einem Tubulus, der in Kalilösung taucht, versehene) Vorlage. — Auch kann man die durch Abdampfen möglichst von krystallisirbaren Salzen befreite Mutterlauge geradezu, ohne weitere Reinigung, mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) und Braunstein versetzen und so lange destilliren, als noch braune Bromdämpfe übergehen. — Das auf eine dieser Methoden erhaltene Brom wird nochmals vorsichtig über Chlorcalcium (geglühten salzsauren Kalk) rectificirt.

Bei diesen Arbeiten ist grofse Vorsicht nöthig. Man mufs sich vor den schädlichen Bromdämpfen schützen, die Destillation langsam, bei gelindester Wärme betreiben, und die Vorlagen möglichst kalt erhalten, am besten mit Eis, Schnee oder einer kaltmachenden Mischung umgeben, und das erhaltene Brom in mit wohlschliefsenden Glasstöpseln versehenen Gläsern an kühlen Orten aufbewahren.

*Erklärung.* Das Brom ist in den Mutterlaugen, in Verbindung mit Metallen, als Brommagnesium, Bromnatrium vorhanden, Chlor verbindet sich mit diesen Metallen und scheidet Brom, oder, wenn es im Ueberschufs vorhanden ist, Chlorbrom ab; Aether entzieht der wässerigen Flüssigkeit das Brom (bleibt aber der Aether lange mit Brom in Berührung, so bildet sich viel Bromkohlenstoff; daher man schnell Kali zusetzen mufs), Kali bildet damit Bromkalium und bromsaures Kali, indem der Sauerstoff von einem Theil Kali an Brom tritt; Bromsäure bildet, welche mit Kali sich zu bromsaurem Kali verbindet, gleichzeitig verbindet sich Brom mit dem Kalium zu Bromkalium (siehe auch die Bildung von Chlorsäure S. 238). Beim Erhitzen des Salzes wird das bromsaure Kali zerlegt, der Sauerstoff der Säure und Base entweicht und Bromkalium bleibt. Beim Vermengen und Erhitzen desselben mit Braunstein und wässeriger Schwefelsäure wird Brom ganz auf die nämliche Weise abgeschieden wie bei Chlor. — Der Zusatz von Kalk nach *Desfosses* dient dazu, die Magnesiasalze zu zerlegen und Bromcalcium zu bilden, welches sich leichter ohne Verlust durch Verdampfen concentriren läfst, wodurch die fremden Salze mehr abgeschieden werden. — Die Behandlung der Mutterlauge mit Schwefelsäure nach *Hermann* gründet sich auf die Erfahrung, dafs Schwefelsäure ohne Zusatz von Braunstein zuerst nur Chlormetalle zerlegt, Brommetalle aber nicht, doch darf nicht zu viele Schwefelsäure zugesetzt, auch die Destillation nicht zu lange fortgesetzt werden, sonst werden auch diese zerlegt. — Das starke Verdampfen der Mutterlauge und der Zusatz von Schwefelsäure nach *Löwig* dient dazu, die fremden Salze durch Krystallisation und Gypsbildung, so wie die Salzsäure durch Verdampfen möglichst zu entfernen. Die vollkommene Reinigung der Mutterlauge von Chlormetallen ist aber deshalb unnöthig, weil, so lange noch Brommetalle vorhanden sind, das gleichzeitig mit Brom ausgeschiedene Chlor immer zerlegend auf diese einwirkt, und Brom frei macht. Daher nicht eher Chlor entwickelt werden kann, bis alle Brommetalle zerlegt sind.

§. 524. Die *Eigenschaften* des Broms sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbare Flüssigkeit von dunkel braunrother Farbe, in dicken Massen undurchsichtig, in dünnen Lagen schön feuerroth durchscheinend, von 2,99 spec. Gewicht, sehr flüchtig, verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur einen gelbbraunen, der Untersalpetersäure (S. 220) sehr ähnlichen Dampf; siedet bei 36° R., und erstarrt bei — 16° R. zu einer festen blätterig krystallinischen, hie und da bleigrauen, metallisch glänzenden Masse. Leitet nicht

Elektricität. Der Dampf unterhält nicht das Verbrennen, eine Kerze erlöscht bald darin unter grünlichem Schein an der Basis und röthlicher Flamme oben; Phosphor, Arsenik und mehrere Metalle, Antimon, Zinn, verbinden sich damit unter Feuerentwickelung. Riecht höchst unangenehm durchdringend, in Masse der chlorigen Säure (S. 237), im verdünnten Zustande der Blausäure einigermaſsen ähnlich, schmeckt eigenthümlich stark schrumpfend, widrig brennend, wirkt giftig; der Dampf erregt heftige Beklemmung, Husten, Kopfweh, Schwindel, doch ist er minder gefährlich als Chlor, die Zufälle verschwinden in einigen Stunden, und mit viel atmosphärischer Luft gemengt, erregt es nicht merkbar Beschwerden. Ein Tropfen einem Vogel in den Schnabel gebracht, tödtet ihn schnell. (Gegenmittel siehe Chlor.) Es greift organische Substanzen heftig an und färbt sie gelb, später braun, besonders Stärkmehl, zerstört schnell die Haut und erregt heftiges Brennen und Entzündung (Vorsicht beim Arbeiten mit diesem Stoff). Zerstört organische Farben, Gerüche und wohl auch Ansteckungsstoffe.

*Medicinische Anwendung. Löwig* schlägt das Brom als miasmenzerstörendes Mittel anstatt Chlor vor. Man bringt einige Tropfen Brom in ein Schälchen und überläſst es der freiwilligen Verdunstung. Vergl. auch Magazin für Pharmacie Bd. 33. S. 8. — Ueber die Wirkung des Broms auf den lebenden thierischen Organismus s. Magaz. für Pharm. Bd. 24. S. 85.

Mit *Wasser* verbindet sich das Brom zu einem Hydrat, *Bromhydrat*, das man beim Zusammenbringen von viel Brom und wenig Wasser und Aussetzen des Gemenges in die Kälte in hyacinthrothen regelmäſsigen Octaedern oder als krystallinische Blättchen erhält, die aus 2 At. Brom und 10 At. Wasser bestehen, und in höherer Temperatur Brom fahren lassen.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $1/_{34}$ Brom auf. Die Lösung ist intensiv roth, riecht und schmeckt scharf nach Brom, gefriert noch nicht bei — 16° R. Durch gelindes Erhitzen oder schon beim Aussetzen an die Luft entweicht alles Brom. Durch längeres Aufbewahren, besonders aber unter Lichteinfluſs bildet sich Hydrobromsäure.

## *Brom und Sauerstoff.*

Das Brom zeigt eben so geringe Affinität zum Sauerstoff wie Chlor. — Es verbindet sich damit nicht unmittelbar. Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Broms genau. — Indessen verhält sich das Brom eben so wie Chlor zu Metalloxyden (Alkalien) und bildet analoge bleichende Verbindungen, gewöhnlich *Bromalkalien (Oxybromures)* genannt, die nichts anderes als *unterbromigsaure Verbindungen* sind. Im reinen Zustande kennt man die unterbromige Säure nicht. Ihre Salze haben aber ganz ähnliche Eigenschaften, wie die unterchlorigsauren Salze (S. 235). — Die Existenz einer unterbromigen Säure ist von *Balard* angezeigt worden.

## *Bromsäure (acidum bromicum).* Formel: $Br_2\ O_5$.

Diese bildet sich auf ganz gleiche Weise wie die Chlorsäure (S. 238), wenn Brom mit einem wässerigen Alkali und Wasser zusammenkommen, ferner durch Zersetzen von Chlorbrom mit Wasser, bei Gegenwart von Alkalien. — Man erhält die *wässerige Bromsäure* durch Zerlegen des bromsauren Baryts mit Schwefelsäure oder Zersetzen des bromsauren Kali's mit saurer Fluſskieselsäure (vergl. die Darstellung der Chlorsäure). —

Es ist eine farblose tropfbare Flüssigkeit, möglichst concentrirt, von Syrupsconsistenz, geruchlos, von rein saurem Geschmack; röthet Lakmus und bleicht es nach einiger Zeit; besteht aus 2 At. Brom und 5 At. Sauerstoff. Beim Erhitzen bis zum Kochpunkt destillirt ein Theil unverändert über, ein Theil wird aber in Sauerstoff und Brom zerlegt; Wasserstoffsäuren, so wie nicht mit Sauerstoff gesättigte Sauerstoffsäuren zerlegen sie rasch. — Mit Basen bildet sie die *bromsauren Salze*, sie sind zum Theil in Wasser löslich, die löslichen geben aber mit Silber- und Quecksilbersalzen (so wie die freie Bromsäure) weiſse unlösliche Niederschläge. Sie sind leicht zerlegbar; beim Erhitzen für sich entwickeln sie Sauerstoff, und mit verbrennlichen Körpern erhitzt oder geschlagen, ferner durch Zusatz von Vitriolöl verpuffen sie zum Theil sehr heftig, in letzterm Fall unter Entwickelung von braunem Bromdampf. —. Keine Verbindung der Bromsäure ist bis jetzt officinell.

Die Existenz einer *Ueberbromsäure* ist nach *Löwig* wahrscheinlich, indem bei vorsichtigem Erhitzen des bromsauren Kali's, unter partieller Zerlegung desselben, ein schwerlösliches Salz zurückbleibt, das wahrscheinlich überbromsaures Kali ist?

## *Brom und Wasserstoff.*

### *Hydrobromsäure (acidum hydrobromicum).* Formel: Br H.

| | |
|---|---|
| 1 At. Brom | 489,1500 |
| 1 — Wasserstoff | 6,2398 |
| 1 At. Bromwasserstoffsäure | 495,3898. |

2 — Bromwasserstoffsäure $Br_2 H_2$ = 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure.

*Synonyme.* Bromwasserstoffsäure.

Brom und Wasserstoff verbinden sich nur schwierig beim Erhitzen durch einen glühenden Körper zu Hydrobromsäure; diese bildet sich aber leicht, wenn Brom mit vielen andern Wasserstoffverbindungen zusammenkommt, indem Brom wie Chlor die meisten Verbindungen desselben, wie Hydrothionsäure, Hydriodsäure, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, auch Wasser, und viele organische Substanzen, Alkohol, Aether u. s. w., zerlegt.

§. 525. Man bereitet die Hydrobromsäure im wasserleeren Zustande, indem Phosphor, Brom und wenig Wasser zusammengebracht wird, (die Einwirkung erfolgt unter Feuerentwickelung) oder man erhitzt Unterphosphorsäure und Brom; das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. (Beim Erhitzen dieser Gemenge wird immer Wasser zerlegt, der Sauerstoff tritt an den Phosphor oder die Unterphosphorsäure, oxydirt sie und der Wasserstoff bildet mit Brom Hydrobromsäure.) Auch durch Zerlegen des Bromkaliums mit $^{3}/_{4}$ Vitriolöl erhält man (jedoch mit Brom und schwefliger Säure verunreinigte) Hydrobromsäure.

§. 526. Die *Eigenschaften* der Hydrobromsäure sind: Es ist ein farbloses Gas von 2,73107 spec. Gewicht; riecht der Salzsäure ähnlich, raucht stark an der Luft, schmeckt und reagirt stark sauer, macht Jucken und Entzündung der Haut; ist weder brennbar noch athembar.

Chlor zerlegt die Verbindung und scheidet Brom ab, dagegen zerlegt Brom Hydriodsäure unter Bildung von Hydrobromsäure und scheidet Iod ab. Im übrigen wird sie durch dieselben Körper zersetzt, welche Salzsäure zerlegen.

### *Hydrobromsäure und Wasser.*

§. 527. Die Hydrobromsäure hat (wie die Salzsäure S. 241) grofse Affinität zum Wasser; sie verbindet sich damit begierig unter Wärmeentwickelung zu *wässeriger Hydrobromsäure*. — Man erhält sie, indem das Gas in Wasser geleitet wird, oder wenn man dem Gemenge von Brom und Phosphor viel Wasser zusetzt (die Einwirkung erfolgt auch unter Feuerentwickelung). Die Hydrobromsäure wird von der Phosphorsäure abdestillirt. Ferner: wässeriges Brom wird mit wässeriger Hydrothionsäure vermischt, so lange sich Schwefel abscheidet, und das Filtrat durch Verdampfen concentrirt. (Auch durch Zerlegen des Bromkaliums mit stark verdünnter Schwefelsäure erhält man wässerige Hydrobromsäure.) — Die wässerige Hydrobromsäure ist wasserhell, hat im concentrirten Zustande ein spec. Gewicht von 1,29, raucht stark an der Luft, destillirt leichter als eine mit mehr Wasser verbundene nichtrauchende Säure; schmeckt stark sauer, riecht und verhält sich übrigens bei der Zersetzung wie das Gas.

Ihre Aechtheit gibt Chlor zu erkennen, welches sie braun färben und Brom abscheiden mufs. Mit Silbersolution versetzt, darf *verdünntes* wässeriges Ammoniak von dem Niederschlag nichts auflösen, sonst enthält sie Salzsäure; *Löwig*. Oder man verbindet die Säure mit Quecksilberoxyd, und setzt einfach chromsaures Kali zu; enthält die Verbindung Chlor (oder Salzsäure), so entsteht ein rother Niederschlag, was bei reinem doppelt Bromquecksilber nicht der Fall ist; *Cailliot*.

Die wässerige Hydrobromsäure nimmt noch viel Brom auf und bildet sogenannte *hydrobromige Säure*. Eine dunkelrothe Flüssigkeit, die nach Brom riecht und Gold auflöst.

§. 528. Mit Metalloxyden bildet die Hydrobromsäure Wasser und Brommetalle (sogenannte *hydrobromsaure Salze*), welche viele Aehnlichkeit mit den Chlormetallen (salzsauren Salzen) haben. Die Brommetalle der Alkalimetalle sind alle in Wasser, grofsentheils auch in Weingeist löslich. Phosphorsäure, Schwefelsäure, vorzüglich Chlor zerlegen die Brommetalle bei Gegenwart von Wasser unter Freiwerden von Hydrobromsäure oder Brom. Bleioxydsalze, Quecksilberoxydulsalze und Silberoxydsalze geben mit den löslichen Brommetallen, so wie mit freier Hydrobromsäure, weifse Niederschläge (Brommetalle). Der Niederschlag mit Silbersolution ist nur in *concentrirtem*, nicht in stark *verdünntem* wässerigen Ammoniak löslich (s. o.). — Die Lösungen vieler Brommetalle können noch mehr Brom aufnehmen, und bilden dunkelgefärbte nach Brom riechende Flüssigkeiten, sogenannte *hydrobromigsaure Salze*.

### *Brom und Stickstoff.*

*Bromstickstoff* läfst sich nach *Löwig* nicht darstellen. Dagegen existiren *hydrobromsaures* und *bromsaures Ammoniak*; Verbindungen, welche den analogen Chlorverbindungen zum Theil sehr ähnlich sind. — Keine

derselben ist officinell. In allem Salmiak zu dessen Darstellung die Mutterlauge von Salzsoolen verwendet wurde, welche Brommetalle enthält, ist hydrobromsaures Ammoniak ein Bestandtheil. Der Frankfurter Salmiak enthält z. B. 3—4 proc. hydrobromsaures Ammoniak.

## *Brom und Chlor.*

Mit Brom verbindet sich Chlor zu *Chlorbrom*, welches man erhält, indem Chlorgas bei starker Abkühlung in Brom geleitet wird. Es ist eine röthlich gelbe, sehr flüssige und flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem zu Thränen reizendem Geruch und höchst widerlichem Geschmack; bildet dunkelgelbe, den unterchlorigsauren ähnliche Dämpfe; entfärbt schnell Lakmus, ohne es zu röthen. Mehrere Metalle verbrennen darin zu Chlor- und Brommetallen. Besteht, mit Chlor vollkommen gesättiget, aus 10 At. Chlor und 2 At. Brom. Mit Wasser bildet es beim Erkalten ein festes *Hydrat* als eine gelbe krystallinisch-blätterige Masse; in Wasser ist es leicht löslich und bildet eine gelbliche Flüssigkeit. Wässerige Alkalien zerlegen es schnell unter Bildung von bromsauren Salzen und Chlormetallen. Aether nimmt aus der wässerigen Lösung Brom auf und das Wasser enthält Salzsäure. Daher Aether zur Scheidung des Broms von Chlor angewendet werden kann. Am besten verwandelt man die Bromverbindung durch Ueberschufs von Chlor in Chlorbrom, zersetzt es durch Kali in bromsaures Kali und Chlorkalium, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, behandelt den Niederschlag mit Barytwasser in der Kälte, und filtrirt den bromsauren Baryt von dem unzersetzten Chlorsilber ab (*Berzelius*). (*Planiava* in Baumg. Zeitschrift III. S. 116. *Osann* in Pogg. Ann. XXXIX. S. 370.)

Die *Brommetalle* bilden sich analog den Chlormetallen; beim Zusammenbringen beider zum Theil unter Feuerentwickelung, beim Zusammenbringen oder Erhitzen von Brom oder Hydrobromsäure mit Metalloxyden und vielen Metallsalzen. Die Brommetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, theils leicht schmelzbar und flüchtig, theils ziemlich feuerbeständig und salzartiger Natur (nicht metallähnlich). Theils sind sie unlöslich in Wasser, theils löslich.

## *VI. Iod.* Symb. I.

Atomgewicht = 789,75.
2 At. Iod = 1 Aequiv. Iod.

*Synonyme.* Iodine (Antalogen?).

Das Iod wurde 1811 von *Courtois* entdeckt. — Es findet sich in mehreren Seegewächsen, Fucus- und Ulven-Arten, dem Badeschwamm (Spong. marin.), in sehr geringer Menge im Seewasser, und nach *Fuchs* auch im Steinsalz, in mehreren Salzsoolen, auch in Schwefelwässern und in andern Mineralwässern; als Iodsilber in einem Mineral aus Mexiko; *Vauquelin*. *Mentzel* fand es auch in den kadmiumhaltigen schlesischen Zinkerzen.

§. 529. Man erhält das Iod, wenn Kelp- oder Varecasche ausgelaugt, die Lauge durch Krystallisation von allen krystallisirbaren Salzen befreit, die nicht krystallisirbare Mutterlauge zur Trockne verdampft, mit der Hälfte Schwefelsäure in einer offenen Schale vermischt, anfangs gelinde erhitzt wird, um die Salz- und Hydrothionsäure zu verjagen, dann in eine Retorte von Blei gefüllt, gewöhnlich mit Zusatz von ½ Braunstein, destillirt wird. — *Soubeiran* schlägt aus der Mutterlauge das Iod mit einer gemischten Auflösung von 1 Thl. Kupfervitriol und

2¼ Eisenvitriol nieder, wodurch Kupferiodür gefällt wird, den erhaltenen Niederschlag destillirt man mit Schwefelsäure und Braunstein. — Das Iod erhebt sich in violetten Dämpfen, und legt sich an dem kältern Theil der Retorte an. Durch Waschen und Pressen zwischen Fliefspapier, auch durch nochmalige Sublimation, wird es gereinigt, und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

*Erklärung.* Die nicht krystallisirbare Mutterlauge des Kelps enthält lösliche Chlor-, Schwefel- und Iodmetalle; beim gelinden Erhitzen derselben mit Schwefelsäure entwickelt sich ein Theil Salz- und Hydrothion-Säure. Wird das Gemische hierauf, am besten mit einem Ueberschufs an Schwefelsäure, stärker erhitzt, so entwickelt sich Hydriodsäure, welche auf die Schwefelsäure einwirkt; ihr Wasserstoff verbindet sich mit einem Theil Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser, Iod wird frei und entweicht mit der schwefligen Säure. Doch wird hierbei auch viele iodhaltende Hydriodsäure gebildet und es findet ein bedeutender Verlust Statt. Bei Zusatz von Braunstein verbindet sich der Wasserstoff der Hydriodsäure mit 1 Theil Sauerstoff des Braunsteins zu Wasser und es entwickelt sich keine schweflige Säure, alles Iod entwickelt sich frei. Der Zusatz von Braunstein ist überall mit Vortheil anzuwenden, wo das zu zersetzende Iodmetall nicht mit Chlormetallen, Chlornatrium (Kochsalz) gemengt ist, sonst entwickelt sich statt Iod eine Verbindung von Iod mit Chlor. Die Schwefelsäure bildet mit den Basen schwefelsaure Salze. Versetzt man die Mutterlauge mit einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht unlösliches einfach Iodkupfer, die Flüssigkeit enthält schwefelsaures Eisenoxyd. Braunstein zerlegt in der Hitze das Iodkupfer. Es bildet sich Kupferoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure schwefelsaures Kupferoxyd und Iod wird frei.

§. 530. Das Iod zeichnet sich durch folgende *Eigenschaften* aus: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, in schwarzgrauen metallisch glänzenden Blättchen (dem Graphit ähnlich), zuweilen (vorzüglich aus einer concentrirten Lösung in Essigsäure oder Hydriodsäure) in sehr spitzen (zum Theil Zoll langen und längern) rhombischen Octaedern mit zugeschärften spitzern Ecken (s. Pogg. XXXI. S. 540. *Marchand*), krystallisirend, in dünnen Blättchen mit rothem Lichte durchscheinend. Weich, zerreiblich, von 4,948 spec. Gewicht. Schmilzt bei 84° R. und verflüchtigt sich bei 140° in schönen violetten Dämpfen, mit Wasserdämpfen sehr flüchtig. Ist *Nichtleiter* der Elektricität. Riecht unangenehm, dem Chlor ähnlich, doch schwächer, schmeckt herb und scharf; wirkt giftig. Zerstört nur schwach die Pflanzenfarben, färbt die meisten organischen Substanzen vorübergehend braun, Stärkmehl blau, bricht bei Berührung mit Phosphor in violette Flammen aus. — Nur in 7000 Theilen Wasser, viel leichter in Weingeist und Aether löslich. Iod färbt viele organische Basen auf eine eigenthümliche Weise, daher seine Anwendung zur Unterscheidung derselben von einander.

*Prüfung auf Reinheit.* Wenn es die angegebenen Eigenschaften hat, so ist es rein. Gewöhnlich ist es mit Wasser, Sand u. s. w. verunreinigt, zuweilen auch mit Graphit, Schwefelantimon und Steinkohlenpulver, letztere Substanzen bleiben zurück, wenn es erhitzt oder in Alkohol gelöst wird.

*Entdeckungsmittel des Iods.* In Flüssigkeiten, welche Iodmetalle, Hydriodsäure, enthalten, wird bei Zusatz von Chlorwasser, Salpeter-

säure, Iod abgeschieden, war die Flüssigkeit vorher mit Stärkekleister gemischt worden, so verbindet sich das abgeschiedene Iod damit und es entsteht eine indigblaue Färbung. Wird ein Salz, worin man Iod vermuthet, mit concentrirter Schwefelsäure in einem verschliefsbaren Glasgefäfs übergossen und an den Stöpsel ein Papier, mit Stärkekleister bestrichen, befestigt, so wird das Papier nach einigen Stunden blau. Oder man schlägt die Flüssigkeit mit Eisenvitriol und Kupfervitriol nieder, erhitzt den Niederschlag mit Braunstein und leitet die Dämpfe auf mit Stärkekleister bestrichene Streifen Leinwand oder Baumwollenzeug.

*Medicinische Anwendung.* In neuern Zeiten hat man angefangen das Iod als Arzneimittel zu gebrauchen, theils innerlich in Weingeist gelöst, theils zu Einreibungen für sich oder als Salz mit Fett vermengt. Die Anwendung des Iods, besonders der innerliche Gebrauch desselben, erfordert grofse Vorsicht, weil es leicht schädlich wirken kann. Am besten gibt man es in *sehr verdünntem Zustande* in Wasser gelöst, wo es gegen Hautausschläge verschiedener Art, Scropheln, Geschwülste u. s. w. vortreffliche Dienste leistet. (Ueber *Leupol's* Methode vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 31. S. 268.) Als Gegengift gegen giftige organische Basen vorgeschlagen. (?)

## *Iod und Sauerstoff.*

Das Iod hat (wie Chlor und Brom) sehr geringe Affinität zum Sauerstoff. Es verbindet sich mit demselben auch nicht unmittelbar — Nach *Sementini* gibt es mehrere Oxydationsstufen des Iods, von denen keine einzige sich bestätigt hat.

### *Unteriodige Säure.* Formel: $I_2$ O.

Unteriodigsaure Salze erhält man gemengt mit Iodmetallen, wenn man Ioddämpfe über schwach glühenden Baryt oder Kalk leitet. Diese Verbindungen werden durch Wasser, besonders leicht beim Erwärmen in iodsaure Salze und in Iodmetalle zersetzt; beim Glühen von basisch iodsaurem und überiodsaurem Natron bleibt ebenfalls unteriodigsaures Natron. — *Mitscherlich* erhielt, als er zu wässeriger Natronlösung so viel Iod setzte, bis eine braune Farbe entstand, beim freiwilligen Verdampfen derselben bei 0° R, ein Salz in 6seitigen Säulen, das seiner Zusammensetzung nach als *iodigsaures Natron* kann angesehen werden, aber beim Zusammenbringen mit mehreren andern Salzen oder Alkohol in iodsaures Salz und Iodmetall zerfällt (*Poggendorffs* Annalen Bd. XI. S. 162. Vergl. auch *Reimann* im Magaz. für Pharmac. Bd. 23. S. 92).

### *Iodsäure (acidum iodicum).* Formel $I_2$ $O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Iod | = | 1579,50 |
| 5 — Sauerstoff | = | 500,00 |
| 1 At. Iodsäure | = | 2079,50. |

*Synonyme.* Oxyiodinsäure.

Die Iodsäure bildet sich auch beim Zusammenbringen von Iod mit einem wässerigen Alkali, oder Wasser und Quecksilberoxyd, oder wenn Chloriod (S. 258) und Wasser mit Alkalien oder Alkohol zusammentreffen; ferner bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Iod in der Hitze. Beim Schmelzen von Iodkalium mit Salpeter oder chlorsaurem Kali entsteht iodsaures Kali.

§. 531. Man erhält die Iodsäure am einfachsten durch Zerlegung des iodsauren Baryts mit Schwefelsäure. 9 Theile iodsaurer Baryt werden mit 2 Theilen Vitriolöl, das mit der 10—12fachen Menge Wasser verdünnt ist, ½ Stunde gekocht, filtrirt, und das Filtrat zur schwachen Syrupsdicke verdampft; beim fernern freiwilligen Verdunsten an der Luft schiefst die Säure in Krystallen an. — Auch durch Zer-

legung des iodsauren Kalis oder Natrons mit Flufskieselsäure oder überschüssiger Schwefelsäure erhält man auf ähnliche Weise Iodsäure; desgleichen, jedoch nicht vortheilhaft, beim Behandeln des wässerigen Chloriods im Maximum mit Alkohol, der Salzsäure aufnimmt und Iodsäure fällt; *Serullas.* Auch indem man Iod mit möglichst concentrirter Salpetersäure erhitzt, erhält man Iodsäure. Man übergiefse in einer geräumigen Phiole oder Retorte einen Theil Iod mit etwa 6 Theilen Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und koche so lange, bis alles Iod verschwunden ist, indem gleichzeitig das aufsublimirte Iod durch Umschwenken der Flüssigkeit immer wieder zurückgespült wird. Dann verdampft man, und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren; *Connel.* Hiebei erleidet man jedoch Verlust an Iod. — Sie hat folgende *Eigenschaften:* Sie ist fest, weifs; aus ihrer Lösung schiefst sie beim langsamen Verdunsten in grofsen, regelmäfsigen, durchsichtigen Krystallen an, Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) befördern die Krystallisation und schlagen sie aus ihrer wässerigen concentrirten Auflösung als weifses körniges Pulver nieder; luftbeständig, schmeckt scharf sauer und zusammenziehend. Beim Erhitzen zerfällt sie in Iod und Sauerstoff; ist sehr leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung röthet Lakmus und bleicht es nach einiger Zeit. Mit Morphium oder einem Morphiumsalz färbt sie sich schnell rothbraun, daher Iodsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Morphium ist, und entwickelt Iodgeruch, oxydirt organische Materien, verwandelt Essigsäure in Ameisensäure, Kleesäure in Kohlensäure unter Abscheidung von Iod.

§. 532. Mit Basen bildet die Iodsäure die *iodsauren Salze.* Ihre Bildung siehe zum Theil oben. Die Iodsäure oxydirt alle Metalle, selbst Gold und Platin (?). Die Salze sind meistens schwerlöslich oder unlöslich in Wasser, namentlich auch ihre Verbindungen mit organischen Salzbasen; daher Iodsäure auch als Reagens auf dieselben dient (Magazin für Pharmacie Bd. 34. S. 34). Sie bildet zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Basen. In der Hitze werden die iodsauren Salze zerlegt, und verhalten sich den chlorsauren Salzen (S. 240) ähnlich, entwickeln aber häufig neben Sauerstoff auch Ioddampf. Eben so verpuffen sie mit verbrennlichen Körpern leicht unter Entwickelung von violettem Ioddampf. Salzsäure, Hydrobrom- und Hydriodsäure, so wie schweflige Säure und Hydrothionsäure zerlegen sie unter Abscheidung von Iod. Schwefelsäure zerlegt die iodsauren Alkalien erst in der Wärme. In Weingeist sind sie unlöslich.

*Ueberiodsäure (acidum periodicum).* Formel: $I_2\ O_7$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Iod | = | 1579,50 |
| 7 — Sauerstoff | = | 700,00 |
| 1 At. Ueberiodsäure | = | 2279,50. |

Entdeckt von *Magnus* und *Ammermüller.* — Beim Erhitzen von iodsaurem Natron mit unterchlorigsaurem Natron (Bleichsalz) entsteht überiodsaures Natron. Man übergiefst 1 Thl. Iod mit 100 Wasser, in dem man 7 trocknes kohlensaures Natron gelöst hat, und leitet so lange Chlorgas durch die heifs zu

haltende Auflösung, bis alles Iod verschwunden ist und sich kein weifser körniger Niederschlag mehr absetzt. Dieser Niederschlag ist basisch überiodsaures Natron. Zur Darstellung der Ueberiodsäure wird er in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen und das erhaltene überiodsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zerlegt, wobei ein Ueberschufs zu vermeiden ist. Man filtrirt durch Asbest, indem das Papier die Säure zersetzt, und dampft in gelinder Wärme ab, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die Ueberiodsäure bildet durchsichtige Blätter (siehe rhombische Säulen), schmilzt bei 130° ohne Zersetzung, verliert bei 160° Krystallwasser und zersetzt sich bei 188° bis 190° in Sauerstoffgas und Iodsäure, sie zerfliefst in feuchter Luft, ist in Alkohol und Aether löslich, welche sie in der Hitze nicht zersetzt, oxydirt Phosphor zu Phosphorsäure und Phosphoroxyd unter Freiwerden von Iod, oxydirt organische Materien, verwandelt Essigsäure in Ameisensäure, Kleesäure in Kohlensäure etc. Bildet mit den Basen die überiodsauren Salze, bildet wie die Iodsäure zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 At. Base.

## *Iod und Wasserstoff.*

### *Hydriodsäure (acidum hydriodicum).* Formel: $IH$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Iod | = | 789,7500 |
| 1 — Wasserstoff | = | 6,2398 |
| 1 At. Hydriodsäure | = | 795,9898 |

2 At. Hydriodsäure $I_2 H_2$ sind gleich 1 Aeq. Hydriodsäure.

*Synonyme.* Hydriodinsäure, Iodinewasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure.

Zu dem Wasserstoff hat das Iod (wie Chlor und Brom) sehr grofse Affinität; es zerlegt die meisten Wasserstoffverbindungen und bildet Hydriodsäure.

§. 533. Im reinen wasserleeren Zustande erhält man die Hydriodsäure analog der Hydrobromsäure (S. 250), wenn ein Gemenge von Iod und Phosphor (1 Theil Phosphor und 16 Theile Iod) mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einem pneumatischen Apparate erhitzt und das Gas über Quecksilber aufgefangen wird. Oder man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen möglichst entwässerter unterphosphoriger Säure und Iod; verfährt übrigens wie vorher.

§. 534. Die *Eigenschaften* der Hydriodsäure sind: Es ist ein farbloses Gas von 4,38495 spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen. Riecht dem salzsauren Gas ähnlich (läfst sich wahrscheinlich durch Druck und Erkältung tropfbarflüssig darstellen), ist weder brennbar noch athembar, raucht stark an der Luft; röthet stark Lakmus.

Sauerstoff zerlegt das Gas in der Glühhitze. Chlor und Brom bilden damit bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure und Hydrobromsäure und machen Iod frei. Salpetersäure, Schwefelsäure, Eisenoxydsalze zerlegen es ebenfalls, es erzeugt sich Wasser, Iod wird frei, die Salpetersäure wird in salpetrige, die Schwefelsäure in schweflige Säure und die Eisenoxydsalze in Oxydulsalze verwandelt. Mehrere Metalle bilden damit Iodmetalle und scheiden Wasserstoff ab, viele Metalloxyde, theils frei, theils an Säuren gebunden, erzeugen ebenfalls Iodmetalle und bilden Wasser.

### *Hydriodsäure und Wasser.*

§. 535. Das hydriodsaure Gas verbindet sich ebenfalls begierig mit Wasser und bildet die *tropfbarflüssige* oder *wässerige Hydriodsäure.* — Man erhält sie, wenn das auf die §. 533 angegebene Art erhaltene Gas in Wasser geleitet wird, oder wenn man Iod in Wasser vertheilt und Hydrothionsäure (§. 554) durchströmen läfst. — Nach *Jofs* übergiefst man ein Gemenge von 40 Iod und 40 feinzertheiltem metallischem Blei mit 24 Wasser, erwärmt und schüttelt bis die Flüssigkeit ihren Geruch verloren hat, und leitet nun so lange Schwefelwasserstoffsäure hinein, bis das unlösliche oder schwerlösliche Iodblei vollkommen zersetzt ist. Durch gelinde Wärme kann man sie concentriren; oder man zerlegt eine Auflösung von Iodbarium durch verdünnte Schwefelsäure. — Die wässerige Hydriodsäure ist farblos; sie kann bis zu einem spec. Gewicht von 1,700 concentrirt werden. Diese Säure destillirt unzersetzt über, hat den Geruch des Gases, schmeckt stechend sauer und schrumpfend, raucht an der Luft; die mehr verdünnte raucht nicht an der Luft. Sie erleidet dieselben Zersetzungen wie das Gas. *Platinauflösung* färbt sich mit Hydriodsäure *dunkelbraunroth* und es scheidet sich Platin zum Theil als ein metallischglänzendes Häutchen auf der Oberfläche aus. Hydriodsäure und Platinauflösung sind sich deshalb empfindliche Reagentien; *Silliman.* Palladiumauflösung verhält sich ähnlich. Salpetersaures Wismuthoxyd färbt sich mit Hydriodsäure schwarz; *Pleischl.* (Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 12. S. 336.)

*Prüfung auf Reinheit.* Mufs, mit einem Alkali neutralisirt, durch Quecksilberoxydsalze vollständig in rothes Iodquecksilber und Wasser zerlegt werden (siche Iodmetalle).

Der Luft ausgesetzt wird sie braun, indem der Sauerstoff der Luft einen Theil Säure zerlegt, und sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet. Das ausgeschiedene Iod wird von der Hydriodsäure aufgenommen. Bei längerer Einwirkung der Luft wird sie gänzlich zersetzt und das Iod in sehr regelmäfsigen grofsen Krystallen abgeschieden. Die Hydriodsäure kann nämlich noch 1 At. Iod auflösen, und so eine *iodhaltende Hydriodsäure* oder *hydriodige Säure* bilden. Die heifse gesättigte Auflösung liefert beim Erkalten Iodkrystalle. — Dunkelgelbbraune Flüssigkeit, riecht nach Iod und schmeckt herb und sauer. Zusatz von viel Wasser scheidet einen Theil Iod aus.

§. 536. Die Hydriodsäure bildet mit den Metalloxyden Iodmetalle und Wasser, oder die sogenannten *hydriodsauren Salze.* Sie wirken sehr energisch, zum Theil giftig, Schwefelsäure, Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden Iod ab. Die Lösungen der Iodmetalle geben mit Silbersolution einen gelblichweifsen, käsigen, *nicht* in Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Quecksilberoxydulsalzen einen grünlichgelben, mit Quecksilberoxydsalzen einen scharlachrothen, mit Bleioxydsalzen einen pomeranzenfarbenen Niederschlag; mit Kupferoxydsalzen einen hellgrauen, unter gelbbrauner Färbung der Flüssigkeit von freiwerdendem Iod. Der Niederschlag mit Kupferoxydsalz ist stets eine dem Kupferoxydul entsprechende Verbindung, *Kupferiodür,* es wird hierbei Iod frei, woher die bräunliche Fär-

bung ($2I + K$) mit $CuO$ + Säure gibt ($I + Cu$) + $I$ + ($KO$ + Säure). — Sie nehmen im gelösten Zustande noch mehr Iod auf und bilden dunkelbraune, nach Iod riechende Flüssigkeiten, sogenannte *hydriodigsaure Salze.*

## Iod und Stickstoff.

Wird Iod mit flüssigem Ammoniak digerirt, so bildet sich neben hydriodsaurem Ammoniak *Iodstickstoff.* Auch durch Auflösen von Iod in Königswasser, Abgiefsen der Flüssigkeit, die Chloriod enthält, vom überschüssigen Iod und Sättigen derselben mit Ammoniak, erhält man Iodstickstoff; desgleichen beim Zusammenbringen einer gesättigten weingeistigen Lösung von Iod mit überschüssigem Aetzammoniak. — Ein schwarzes Pulver, welches bei dem geringsten Stofs oder Erhitzung, oft von selbst beim Trocknen, unter starker Explosion in Ioddampf und Stickgas zerfällt. In verdünnter Salzsäure löst er sich auf, Aetzkali schlägt ihn wieder unverändert nieder. (Vergl. auch *Serullas* in den Annales de chim. et de phys. T. XLII. p. 200 ff. — Ueber eine abweichende Art von Iodstickstoff nach *Landgrebe* siehe *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 22. S. 100.) — Nicht officinell.

## Iod und Chlor. $I_2 Cl_2$ (?) und $I_2 Cl_6$ (?).

Das Iod verbindet sich sehr leicht mit Chlor unter Erwärmung und bildet bei vorwaltendem Iod eine braune flüssige Verbindung, *Chloriod im Minimum,* bei vorwaltendem Chlor eine gelbe feste, *Chloriod im Maximum.* Man erhält beide beim Hineinleiten von Chlor in Iod; die letztere, wenn so viel Chlor zugeleitet wird, als das Iod aufnehmen kann. Beide sind flüchtige Gemische von widerlich stechendem Geruch nach Chlor und Iod. Sie lösen sich in Wasser mit brauner Farbe. Schwefelsäure schlägt die feste Verbindung aus ihrer wässerigen Lösung unverändert in käsigen Flokken nieder. Wässerige Alkalien zerlegen die Verbindung, bilden iodsaure Salze und Chlormetalle unter Abscheidung von Iod; auch Weingeist nimmt aus der mit Wasser befeuchteten Masse Salzsäure und Iod auf und scheidet Iodsäure aus. — Dient zur Darstellung der Iodsäure (S. 254) und iodsaurer Verbindungen.

## Iod und Brom.

Auch mit Brom verbindet sich Iod zu *Bromiod* im *Minimum* und *Maximum.* Ersteres ist fest, krystallisirt in rothbraunen farrenkrautähnlichen Krystallen; letzteres ist eine tropfbare Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe, der hydriodigen Säure ähnlich. Beide riechen widerlich und schmecken schrumpfend. Mit Wasser bildet letzteres ein Hydrat, *Bromiodhydrat,* in braungelben spiefsigen Krystallen, und löst sich in gröfserer Menge Wasser ohne Zersetzung; Licht und Alkalien zerlegen die Verbindung.

Mit den Metallen bildet das Iod (auf ähnliche Weise wie Chlor und Brom) die *Iodmetalle.* Sie bilden sich beim Zusammenbringen des Iods mit Metallen zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen mehrerer Metalloxyde mit Iod (die übrigen Arten ihrer Bildung siehe oben). Auch die Iodmetalle sind mehr salzartiger Natur (Haloidsalze S. 197), haben keinen Metallglanz, theils unlöslich in Wasser und oft schön gefärbt (Blei, Quecksilber), theils lösen sie sich in Wasser.

Mit Stärkmehl geht das Iod eine blaue Verbindung ein (siehe S. 253 und Stärkmehl).

## Fluor. Symb. F.

Atomgewicht = 116,90.
2 Atome Fluor sind gleich 1 Aeq. Fluor.

*Synonyme.* Fluorine.

Mit *Fluor* bezeichnet man einen bis jetzt hypothetisch angenommenen Stoff, welcher das Radikal der Flufssäure ausmacht. — Er kommt in Verbindung mit Calcium ziemlich häufig im Mineralreich als Flufsspath vor, aufserdem ist er Bestandtheil des Glimmers, Topases u. s. w.; in geringer Menge findet er sich im Thierreich, in den Knochen und dem Harn einiger Thiere. — Für sich noch nicht bekannt; denn bis jetzt ist es nicht gelungen, das Fluor isolirt darzustellen. Zerlegt man z. B. seine Verbindung mit Silber durch Chlor in einem metallenen Apparate, so verbindet sich das Fluor sogleich wieder mit Metall zu Fluormetall, ist das Metall oxydirt, so entwickelt sich Sauerstoffgas. Geschieht die Zerlegung eines Fluormetalls, z. B. Fluorcalciums mit Schwefelsäure, in einem gläsernen Apparate, so bildet das Fluor mit Silicium eine gasförmige Verbindung, Fluorsiliciumgas, und wenn Boraxsäure vorhanden ist, Fluorborongas. (Die Erfahrungen über die Fluorverbindungen sind besonders durch *Berzelius* neueste umfassende Versuche sehr vermehrt worden. — Vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 10. S. 301. u. Bd. 12. S. 289 ff.) *Baudrimont* will das Fluor durch Zersetzung des Fluor-Borgases vermittelst Mennige dargestellt haben, es soll ein dunkelgelblichbraunes Gas seyn, im Geruch und andern Eigenschaften dem Chlor ähnlich??

## *Fluor und Wasserstoff.*

### *Flufssäure (acidum fluoricum).* Formel: F H.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Fluor | = | 116,9000 |
| 1 At. Wasserstoff | = | 6,2398 |
| 1 At. Flufssäure | = | 123,1398 |

2 At. Flufssäure sind gleich 1 Aeq. Flufssäure.

*Synonyme.* Fluorwasserstoffsäure, Flufsspathsäure, Spathsäure, Fluoridum hydricum, Acidum hydrofluoricum.

Man erhält die Flufssäure durch Destillation eines Gemenges von reinem Flufsspath mit Schwefelsäure in einem bleiernen oder silbernen Destillirapparate. — Es ist eine tropfbarflüssige, äufserst ätzende, sehr flüchtige und starke Säure von stechendem Geruch; der Dunst greift die Augen sehr an, die kleinste Menge Säure, auf die Hand gebracht, erregt heftiges Jucken, und es bilden sich Eiterblasen. — Mehrere Metalle, Natrium, Kalium, Mangan, Zink, Eisen, zerlegen sie, bilden Fluormetalle unter Entwicklung von Wasserstoff; Kieselerde und Boraxsäure bilden damit Fluorsilicium- und Fluorboron-Gas und gleichzeitig Wasser (s. o.). — Sie bildet mit Basen *Fluormetalle*. Viele Fluormetalle sind in Wasser löslich, sie gehen gerne mit andern Basen zum Theil schwer- oder unlösliche Doppelverbindungen ein. — Das Fluor hat überhaupt grofse Affinität zu Silicium; hierauf gründet sich die Anwendung desselben zum Aetzen auf Glas. — Bis jetzt hat man keine arzneiliche Anwendung von irgend einer Verbindung des Fluors gemacht. Es möchte jedoch nicht lange anstehen, dafs manche als kräftige Arzneien benutzt werden. Auch erhalten diese Verbindungen jetzt schon darum mehr praktisches Interesse, weil *Berzelius* bereits einige bei der Analyse der Mineralkörper anwendete.

## *Fluor und Stickstoff.*

Von *flufssaurem Ammoniak* existiren dreierlei Arten; *neutrales*, das man durch Zerlegen des Salmiaks mit flufssaurem Natron in verschlossenen (Platin-) Gefäfsen als einen weifsen Sublimat erhält, der das Glas stark angreift; ist leicht löslich in Wasser; beim Verdampfen der wässerigen Lösung schiefst daraus das *saure* Salz in undeutlichen Körnern an, die an der Luft zerfliefsen. Aufserdem existirt noch ein *basisches* Salz. — Vermischt man das flufssaure Ammoniak mit Boraxsäure, so verbindet sie sich damit zu *flufs-boraxsaurem Ammoniak (Fluor-Boron-Ammonium)* und scheidet einen Theil *Ammoniak* aus. (Siehe auch Magaz. für Pharm. Bd. 10. S. 305 und 317.)

## VII. *Schwefel (Sulphur).* Symb. S.

Atomgewicht = 201,17.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. — Er kommt ziemlich häufig in der Natur vor, vorzüglich im Mineralreich, theils gediegen, theils mit Sauerstoff verbunden, als schweflige und Schwefelsäure, frei und an Basen gebunden; mit Wasserstoff als Hydrothionsäure, am häufigsten mit Metallen, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber u. v. a., als Kiese, Blenden u. s. w. In organischen Verbindungen ist er in geringer Menge vorhanden, wie in mehreren Pflanzen, im Eiweifsstoff u. s. w.

§. 537. Der natürliche Schwefel kommt selten rein vor, meistens mit erdigen und metallischen Theilen gemengt. — Der meiste Schwefel wird durch Kunst gereinigt, oder von seinen chemischen Verbindungen geschieden. Dieses geschieht im Grofsen durch Ausschmelzen, Rösten und Destillation.

Der natürliche Schwefel wird von seinen erdigen Theilen nur durch Ausschmelzen (eine Art Saigerung) oder durch Destillation befreit.

Die Kiese (Erze) werden entweder geröstet, d. i. man verfertiget grofse abgestutzte Pyramiden (Rösthaufen) von Erz, welche aufsen mit Lehm etc. bedeckt sind; diese werden von unten herauf erhitzt, der Schwefel steigt auf, es werden Löcher in den obern Theil der Pyramide gestofsen, worin sich der Schwefel sammelt und ausgeschöpft wird. Auch bringt man die Kiese in besonders eingerichtete Oefen mit langen liegenden, vorn hölzernen, Rauchfängen, und zündet sie an; der mit der gebildeten schwefligen Säure entweichende Schwefel lagert sich in dem Rauchfang ab. — Oder man destillirt die Kiese in horizontalliegenden, halb cylindrischen, Röhren von gebranntem Thon oder Gufseisen (Schwefelröhren), diese verengen sich an einem Ende und werden in eine Vorlage (Kasten mit Wasser) geleitet, das weitere Ende wird mit einem Deckel verschlossen. Es liegen mehrere solcher Röhren horizontal nebeneinander in einem Galeerenofen. Der durch die Hitze sich verflüchtigende Schwefel sammelt sich in der Vorlage. — Der erhaltene Rohschwefel wird durch nochmaliges Schmelzen gereinigt, man schäumt die oben aufschwimmenden Unreinigkeiten ab und giefst den klaren Schwefel von den schweren Unreinigkeiten ab; oder durch Destillation in eisernen Kolben (Läutergruben) mit Helm (Sturz) versehen; der reine Schwefel wird in genäfsten Formen zu Stangenschwefel ausgegossen. Es bleiben hiebei graue erdige mit noch etwas Schwefel vermengte Theile zurück, die in Kegeln geformt, unter dem Namen *Rofsschwefel*, *Sulphur caballinum*, officinell sind. Oft ist dieser sogenannte Rofsschwefel nichts anderes, als ein grauer Thon, den man mit etwas Schwefel bestrichen hat. Er sollte ganz verbannt werden.

§. 538. Der durch Kunst erhaltene Schwefel kommt in Stangen von ½, 1 bis 2″ Dicke vor. *Stangenschwefel*, *Sulphur citrinum.* Zu mehreren Arbeiten ist er hinreichend rein. Der Schwefel zum inneren Gebrauch wird aber nochmals gereinigt; die Reinigung geschieht ebenfalls im Grofsen — durch Destillation. Der Schwefel wird in einem eisernen Kessel, welcher mit einem Deckel verschlossen ist, in dem 1—2 Röhren enthalten sind, oder in einem offenen Kessel, oder in einer eisernen Retorte geschmolzen. Die Röhre oder Retorte leitet man in eine trockene verschlossene Kammer, oder der ringsum mit Mauerwerk umgebene offene Kessel ist durch eine weite Oeffnung mit der geräumigen Kammer in Verbindung; die Schwefeldämpfe mengen sich mit der Luft der Kammer, beim Erkalten fallen sie als lockeres Pulver auf den Boden derselben.

Der so gereinigte Schwefel stellt ein zartes lockeres Pulver dar, von gelber Farbe, knirscht beim Druck zwischen den Fingern, *sublimirter Schwefel, Sulphur sublimatum, Schwefelblumen, flores Sulphuris.* Es hängt ihm gewöhnlich etwas freie Säure an, welche sich bei der Destillation bildet, indem die Kammern atmosphärische Luft enthalten, auch nicht vollkommen vor deren Zutritt verwahrt werden können. Zum innern Gebrauch müssen die Schwefelblumen mit etwas Branntwein befeuchtet und alsdann so lange mit lauwarmem Wasser gewaschen werden, bis dieses nicht mehr Lakmus röthet; der so gewaschene Schwefel heifst *gereinigter Schwefel, Sulphur depuratum, gewaschene Schwefelblumen, flores Sulphuris loti.*

§. 539. Die *Eigenschaften* des reinen Schwefels sind: Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, durchsichtig bis durchscheinend, oder gewöhnlich fast undurchsichtig, von hellgelber Farbe (der natürlich vorkommende variirt von Orange bis ins Grüne). Er krystallisirt (aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel) in sehr spitzen rhombischen Octaedern und deren Abänderungen, nach dem Schmelzen und Erkalten in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, das spec. Gewicht ist 1,99 bis 2,00. Er ist sehr spröde und zerbrechlich, knistert beim Erwärmen in der Hand, wobei er öfters in Stücken zerspringt und stark elektrisch wird, dabei einen eigenthümlichen Geruch verbreitend. Sonst fast geruch- und geschmacklos, durch Reiben — elektrisch werdend; Nichtleiter der Elektricität. Bei 86 — 87° R. schmilzt er zu einer ölartigen Flüssigkeit; wird er bis auf 160° R. erhitzt, so wird er *dickflüssig, zähe* und *braun,* indem sein Volumen fortwährend zunimmt, bei noch höherer Temperatur wird er wieder etwas dünnflüssiger; beim allmähligen Erkalten wird er wieder vor dem Erstarren so dünnflüssig als anfangs. Erhitzt man ihn aber längere Zeit stark und giefst ihn so in Wasser, so bleibt er noch eine Zeitlang weich und lederartig zähe, und dient in dieser Form zu Abdrücken. (Hiebei erleidet der Schwefel keine weitere Veränderung und kehrt nach einigen Tagen in den gewöhnlichen festen Zustand zurück. — Ueber den Schmelzpunkt u. s. w. des Schwefels vgl. a. *Marx* in *Schweigger-Seidel's* Journ. Bd. 60. S. 1 ff.) Bei 252° R. kocht der Schwefel und verflüchtigt sich als ein orangefarbener Dampf, läfst sich überdestilliren; beim schnellen Erkalten des Dampfs legt sich derselbe in zarten krystallinischen Theilchen an kalte Körper an. — Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether und Oelen. — Der Schwefel verbindet sich mit vielen Metallen unter Feuererscheinung; diese Schwefelmetalle können zum Theil auch durch Zusammenbringen von Hydrothionsäure mit Metalloxyden gebildet werden. Viele Schwefelmetalle vereinigen sich untereinander; in diesen Verbindungen verhält sich das eine Schwefelmetall als Basis, das andere als Säure, *Schwe-*

felsalze. Die Schwefelmetalle nennt man häufig *Sulfurete*, man unterscheidet *Sulfür*, *Sulfid* und *Persulfid*. Die erste ist die niedrigste, die letzte die höchste Schwefelungsstufe, oder 1ste, 2te, 3te der Schwefelungsstufen. — Beim Kochen mit auflöslichen Oxyden, oder beim Schmelzen unlöslicher mit Schwefel werden diese zerlegt, wobei in den meisten Fällen eine Oxydationsstufe des Schwefels (Schwefelsäure oder unterschweflige Säure) und ein Schwefelmetall, oder schweflige Säure und ein Gemenge von Schwefelmetall und Metalloxyd gebildet wird. Eine grofse Menge Schwefelmetalle können durch Reduction von schwefelsauren Salzen mit Kohle oder Wasserstoffgas erhalten werden.

*Prüfung auf Reinheit.* Aufser mechanisch beigemengten Unreinigkeiten, die man durch das Auge erkennen kann, enthält der Schwefel zuweilen *Arsenik*. Man prüft ihn hierauf am einfachsten nach *Geiger's* und *Reimann's* Erfahrung, indem man ihn im feinzertheilten Zustande mit Aetzammoniak schüttelt und digerirt, filtrirt und das Filtrat mit einer Säure (Salz-, Schwefelsäure u. s. w.) versetzt. Enthält der Schwefel Arsenik, so entsteht eine gelbe Farbe in der Flüssigkeit und auf Säurezusatz ein gelber Niederschlag (Schwefelarsenik). Entsteht auf Säurezusatz kein Niederschlag, so verdampfe man das Fitrat bis auf wenige Tropfen, und setze etwas Aetzammoniak zu, oder versetze die Flüssigkeit beim Verdampfen mit etwas Aetzkali und setze dann dem geringen Rest etwas Säure im Ueberschufs zu, wo bei der geringsten Menge Arsenik gelbe Trübung entsteht, während reiner Schwefel an Aetzammoniak nichts abtritt (vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 19. S. 139). Besser ist es, den Schwefel durch Kochen in Aetzkalilauge vollständig aufzulösen, man schlägt durch verdünnte Schwefelsäure nieder, wäscht die Schwefelmilch vollständig aus, und digerirt sie, wie angegeben, mit Ammoniak. — Nach *Westrumb* prüft man ihn, indem 500 Gran Schwefelpulver mit 600 Gran Salpetersäure, 400 Gran Salzsäure und 900 Gran Wasser eine halbe Stunde in einem Gläschen gekocht werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis auf 2 oder 3 Drachmen verdunstet, dann mit 800 Gran Wasser und eben so viel Weingeist vermischt. In das Gemische wird eine glänzende Zinkstange gestellt. Enthält der Schwefel Arsenik, so wird das Zink sich nach einiger Zeit mit schwarzen Blättchen bedecken, welche, auf glühende Kohlen gebracht, weifse Nebel entwickeln, die einen knoblauchartigen Geruch verbreiten. Diese Blättchen können ferner mit den beim Artikel Arsenik angezeigten Reagentien geprüft werden. — Oder man menge 1 Theil Schwefel mit 4 Theilen Salpeter, trage das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Schmelztiegel, es erfolgt eine lebhafte Verpuffung; die verpuffte Masse wird in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit auf Arsenik geprüft. — Auch Selen kann er enthalten. Man behandelt ihn ebenfalls mit Königswasser, sättigt das Filtrat mit Kali und setzt schwefligsaures Ammoniak zu; enthält der Schwefel Selen, so wird dieses jetzt in rothen Flocken niederfallen.

*Medicinische Anwendung des Schwefels.* Der gereinigte Schwefel wird innerlich in Pulverform gegeben; äufserlich gewöhnlich mit Fetten gemengt, als Salbe angewendet. — In Dampfform (hier eigentlich mehr als schweflige Säure) wird er als Dampfbad angewendet (Schwefeldampfbäder).

## *Schwefel-Niederschlag (Sulphur praecipitatum).*

*Synonyme.* Schwefelmilch (Lac Sulphuris). — Die Schwefelmilch war schon frühe bekannt, *Geber* und *Basilius Valentinus* kannten sie schon.

Dafs der Schwefel im Wasser unlöslich ist, wurde angezeigt. Er ver-

theilt sich aber sehr fein, wenn er in Wasserdampf sublimirt, oder wenn Wasser auf schmelzenden Schwefel gebracht wird; desgleichen, wenn er aus einer wässerigen Lösung der Schwefelleber durch eine Säure oder aus einer wässerigen Lösung der Hydrothionsäure durch Oxydation des Wasserstoffs an der Luft niedergeschlagen wird.

**§. 540.** Man bereitet die Schwefelmilch, indem Schwefelleber (5fach Schwefelkalium) in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Oder man löst Schwefel in Aetzkalilauge in der Hitze auf, und fällt ihn aus der gesättigten, filtrirten und gehörig verdünnten Lauge mit verdünnter Schwefelsäure. Auch kann man Schwefel mit Aetzkalk und Wasser kochen, und die filtrirte Auflösung mit Salz- oder Essigsäure fällen.

Bei Bereitung der Schwefelmilch hat man auf Folgendes zu achten: Die Auflösung des Schwefels in dem Alkali mufs in einem gufseisernen Kessel geschehen, sie mufs *möglichst gesättiget* seyn, weil sonst wenig Niederschlag erhalten wird, und dieser auch öfters unrein ausfällt, denn die Alkalien enthalten oft erdige und metallische Theile aufgelöst, welche bei hinreichendem Schwefel ausgeschieden werden. Diese Ausscheidung zu befördern, wird die Lauge gehörig verdünnt, ungefähr auf ein Theil Schwefelkalium 8 Theile Wasser genommen (eine zu starke Verdünnung ist unzweckmäfsig und macht das Präparat mifsfarbig). Man läfst die Lauge 24—48 Stunden stehen, wo sich die fremdartigen Theile ausscheiden. Die helle Lauge bringt man in einen geräumigen steinernen oder irdenen Topf, der nur bis $^2/_3$ damit augefüllt seyn darf. Die Schwefelsäure zum Niederschlagen wird mit 6—8 Theilen Wasser verdünnt. Man kann den mit Kohle gereinigten Rückstand von der Aetherbereitung oder den sauren Rückstand, welcher nach der in diesem Handbuch vorgeschriebenen Bereitung der Salz- und Salpetersäure (S. 221 u. 241) erhalten wird, anwenden. Die Säure mufs vollkommen frei von Arsenik seyn, was die käufliche Schwefelsäure und Salzsäure häufig enthält (s. Salzsäure p. 243). Der etwaige Metallgehalt der Säure wird entfernt, wenn man Hydrothionsäure durchstreichen läfst, so lange sich die Säure damit färbt; der Niederschlag wird abfiltrirt. Das Niederschlagen der Schwefelmilch geschieht im Freien; man stellt sich so, dafs der Wind das sich entwickelnde Gas von einem hinweg treibt, schüttet die Schwefelsäure unter den bei der Präcipitation im Allgemeinen (S. 184) angegebenen Cautelen hinzu, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelsäure wenig mehr getrübt wird. Auf ähnliche Art verfährt man mit Salzsäure, wenn der Schwefel mit Kalk aufgelöst wurde. Ein Ueberschufs an Säurezusatz ist zu vermeiden, besonders, wenn die Schwefelleberlösung Metall- oder Selen-haltig seyn sollte, weil diese dann mit gefällt werden und dem Präparat ein schmutziges Ansehen geben. Daher es zweckmäfsig ist, nicht allen Schwefel vollständig zu fällen, oder wenn dieses geschehen seyn sollte, wieder etwas Schwefelleberlösung zuzusetzen und umzurühren. — Das Auswaschen und Trocknen geschieht nach den S. 184 angegebenen Handgriffen.

*Erklärung.* Die niedrigste Schwefluugsstufe des Kaliums (S + K) zerlegt sich bei Gegenwart von Säuren (Säure) und Wasser ($H_2$ + O) in Kali (K + O), was sich mit der Säure vereinigt und in Schwefelwasserstoff (S + $H_2$) was entweicht. Werden höhere Schweflungsstufen (3 S + K) oder (5 S + K) durch Säuren zersetzt, so fällt aller Schwefel, den diese mehr als die erste Schweflungsstufe enthalten, als Schwefelmilch nieder.

Die auf nassem Wege dargestellten Schwefellebern enthalten unterschweflige Säure, welche durch Zusatz einer stärkeren Säure von ihrer Basis ebenfalls abgeschieden wird. Diese Säure zerlegt sich aber im freien Zustande in Schwefel, der als Schwefelmilch sich abscheidet und in schweflige Säure. Kommt aber schweflige Säure (S + 2 O) im Wasser gelöst mit

Schwefelwasserstoffsäure 2(S + $H_2$) in Berührung, so zerlegen sich beide in Wasser ($H_2$ + O) und in Schwefel (Schwefelmilch) nach folgendem Schema. Die Auflösung von Schwefel in Aetzkali enthält

unterschweflige Säure (2S + 2O) + KO (Kali)
5fach Schwefelkalium 10S + 2K

die unterschweflige Säure zerlegt sich in S + (S + 2O), schweflige Säure und Schwefel, die 2 At. 5fach Schwefelkalium in 2 At. Schwefelwasserstoff 2(S + $H_2$) in 8 Schwefelmilch und 2 Kali. Durch die Einwirkung der 2 At. Schwefelwasserstoff auf 1 At. schweflige Säure werden 2 At. Wasser gebildet und 3 At. Schwefel niedergeschlagen. Nach der entwickelten Zersetzung sollte man allen Schwefel, den man in dem Kali aufgelöst hat, als Schwefelmilch wiederbekommen, gewöhnlich erhält man aber nur $^5/_6$, aus der bei hoher Temperatur geschmolzenen nur $^4/_5$, aus dem dreifach Schwefelkalium nur $^2/_3$.

§. 541. Der Schwefelniederschlag hat folgende *Eigenschaften:* Er stellt ein sehr zartes Pulver dar, von graulichweifser, mehr oder weniger ins Gelbliche fallender Farbe, knirscht nicht beim Druck zwischen den Fingern. Die Farbe des Niederschlags ist oft abweichend, mehr oder weniger grau oder gelb, die Ursache dieser Abweichung liegt zum Theil in dem verschiedenen Aggregatzustande oder in geringen Beimischungen von Kohle, Schwefelmetallen (s. o.) u. s. w. Der aus Schwefelkalklösung durch Salzsäure erhaltene Niederschlag fällt leicht ganz gelb aus. Anfangs erscheint er blendend weifs, wandelt aber sich schnell in grau und gelb um. Wird die Salzsäure zu concentrirt und im Ueberschufs zugesetzt, so erhält man oft halbflüssigen Wasserstoffschwefel (sogenanntes Schwefelharz). Er ist beinahe geruchlos und fast geschmacklos; bei gelindem Erhitzen entwickelt derselbe ein wenig Wasser und wandelt sich in gewöhnlichen Schwefel um. — Er ist höchst fein zertheilter Schwefel, dem in der Regel eine geringe Menge Wasser (hygroscopisch, aber sehr innig) anhängt. — Sonst hielt man ihn für eine Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, später für ein Hydrat des Schwefels; allein *Buchholz* zeigte durch Versuche, dafs *scharfgetrocknete* Schwefelmilch beim Erhitzen kein oder kaum eine Spur Wasser entwickle, und sich hiebei ganz in gewöhnlichen Schwefel umwandle, welches vor Kurzem von *Bischoff* bestätigt wurde (vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 10. S. 300).

*Prüfung auf Reinheit und Güte.* Die Schwefelmilch mufs die angeführte äufsere Beschaffenheit besitzen, besonders schön gelblich weifs, kaum ins Grauliche gehend, und sehr locker, zart und geschmacklos seyn, mit Säuren behandelt keine Hydrothionsäure entwickeln, und sich in der Hitze vollständig als Schwefel verflüchtigen. Bleiben erdige Theile zurück, so ist sie verfälscht. Man hat dann etwa, um das Gewicht zu vermehren und sie weifser zu erhalten, mit Alaunlösung anstatt mit Schwefelsäure gefällt, wo sie thonerdehaltig ist; oder hat die Auflösung des Schwefels in Kalk und Wasser anstatt mit Salzsäure mit Schwefelsäure niedergeschlagen, dann enthält sie Gyps; oder es wurde absichtlich Kreide, Magnesia u. s. w. zugesetzt, welches sich leicht finden läfst. — Ein *ganz geringer* erdiger Rückstand, den sie beim Verflüchtigen hinterläfst, ist indessen kein Zeichen der Verfälschung, denn es bleiben öfters Spuren erdiger Theile in der Schwefelleberlösung aufgelöst, die mit gefällt werden (dieses möglichst zu vermeiden s. S. 263). Ganz reine Schwefelmilch erhält man nur durch Sättigen in der Siedhitze einer wässerigen Auflösung des ersten Schwefelkaliums mit reinem Schwefel (s. Artikel Kali oder Natron). — In keinem Fall darf aber der etwaige geringe Rückstand der Schwefelmilch schädliche Metalle enthalten. Man löst denselben in Salpe-

tersäure auf, und prüft ihn mit Hydrothionsäure. Auf Arsenik prüft man die Schwefelmilch wie den Schwefel.

*Medicinische Anwendung.* Wie die Schwefelblumen, doch nur innerlich, gewöhnlich in Pulverform. — Wegen ihrer höchst feinen Zertheilung ist die Wirkung der Schwefelmilch wohl weit energischer (vergleiche auch rohes Schwefelantimon und Kermes).

## *Schwefel und Sauerstoff.*

§. 542. Der Schwefel hat beträchtliche Affinität zum Sauerstoff; bei gewöhnlicher Temperatur aber bleibt er an der Luft unverändert (mit Wasser befeuchtet, säuert er sich in geringer Menge??). Wird er bis auf 234° R. erhitzt, so entzündet er sich, brennt mit blauer (in Sauerstoff mit schön violettrother) Flamme und verbreitet einen erstickenden Geruch (schweflige Säure). — Wir kennen jetzt 4 Oxydationsstufen des Schwefels. Die *unterschweflige Säure*, die *schweflige Säure*, die *Unterschwefelsäure* und die *Schwefelsäure.*

### *Unterschweflige Säure (acidum hyposulphurosum).*

Formel: $S_2\ O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Schwefel | = | 402,33 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. unterschweflige Säure | = | 602,33 (s. §. 235.) |

*Synonyme.* Hyposchweflige Säure, Schwefeloxyd.

Diese Säure ist 1800 von *Vauquelin* entdeckt, später von *Gay-Lussac* genauer erforscht worden. — Sie bildet sich beim Auflösen von Zink und andern leicht oxydabeln Metallen in schwefliger Säure, beim Kochen von schwefligsauren Salzen mit Schwefel, vorzüglich beim Auflösen des Schwefels in einem wässerigen Alkali und beim *gelinden* Schmelzen eines Alkali's mit Schwefel, beim Aussetzen der wässerigen Schwefelleberlösungen an die Luft. — Ist für sich nicht bekannt. — Bildet mit Basen die *unterschwefligsauren Salze*, welche sämmtlich, bis auf unterschwefligsauren Baryt, in Wasser leicht löslich sind (viele officinelle Schwefellebern sind, wenn sie lange aufbewahrt wurden, Gemenge von Schwefel mit unterschwefligsauren Salzen). Diese Verbindungen verändern sich im trocknen Zustande an der Luft nicht. Fast alle officinelle Säuren zerlegen sie, wobei die unterschweflige Säure selbst in Schwefel und schweflige Säure zerfällt. Werden sie durch Salpetersäure vollkommen oxydirt, so verwandeln sie sich in doppeltschwefelsaure Salze.

### *Schweflige Säure (acidum sulphurosum).* Formel: $S\ O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Schwefel | = | 201,17 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,09 |
| 1 At. schweflige Säure | = | 401,17 |

*Synonyme.* Flüchtiger Schwefelgeist (spiritus Sulphuris per campanam).

Diese Säure war schon früher bekannt. *Stahl* und *Scheele* untersuchten sie genauer und *Priestley* stellte sie 1777 zuerst in reiner Gestalt (in Gasform) dar. — Sie bildet sich jederzeit 1) beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas; 2) beim Erhitzen des Schwefels mit vielen Metalloxyden; 3) bei der Zersetzung der unter-

schwefligen Säure und Unterschwefelsäure; 4) beim Erhitzen der Schwefelsäure mit Kohle, Metallen und andern verbrennlichen Substanzen, 5) beim Rösten der Schwefelmetalle.

§. 543. Die ältere Art die schweflige Säure darzustellen ist, dafs man Schwefel in einer mit atmosphärischer Luft gefüllten, mit Wasser gesperrten, gläsernen Glocke verbrennt. — Reiner und in gröfserer Menge erhält man sie, wenn Quecksilber mit gleichviel englischem Vitriolöl in einer Retorte zum Kochen erhitzt wird (ähnlich verfährt man mit Kupfer und Schwefelsäure). Oder man mengt Schwefel mit Braunstein und erhitzt. Will man die Säure als Gas, so fängt man dieses über Quecksilber auf.

*Erklärung.* Wird Schwefel in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas verbrannt, so nimmt er immer nur 2 Atome Sauerstoff auf und bildet schweflige Säure, die von dem Sperrwasser absorbirt wird. Wird Schwefelsäure und Quecksilber (oder Kupfer u. s. w.) erhitzt, so oxydirt sich das Quecksilber auf Kosten der Schwefelsäure, diese wird partiell zerlegt. 1 Atom Sauerstoff tritt an das Quecksilber und bildet Oxyd oder Oxydul, je nach der stärkern oder schwächern Einwirkung und dem Vorwalten der Säure oder des Metalls; 2 At. Sauerstoff bleiben noch mit 1 At. Schwefel als schweflige Säure verbunden, welche gasförmig entweicht, und das Metalloxyd verbindet sich mit der überschüssigen unveränderten Schwefelsäure zu schwefelsaurem Metall-Oxydul oder Oxyd. Beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefel verbindet sich ein Theil Sauerstoff des Manganhyperoxyds mit demselben und bildet schweflige Säure; es bleibt entweder Manganoxydul (bei $5\frac{1}{2}$ Theilen Braunstein auf ein Theil Schwefel) oder ein Gemenge von Oxydul mit Schwefelmangan (bei $1\frac{1}{3}$ Braunstein auf 1 Theil Schwefel) zurück.

§. 544. Die *Eigenschaften* dieser Säure sind: Sie existirt in wasserleerer Form als ein farbloses Gas von 2.222 specifischem Gewicht, also 370mal leichter als Wasser. Durch starken Druck und Erkältung läfst sie sich tropfbarflüssig darstellen und bildet dann eine wasserhelle, sehr bewegliche, äufserst flüchtige Flüssigkeit von 1,45 spec. Gewicht. Kocht bei — 8° R.; bringt bei ihrem Verdampfen einen sehr hohen Kältegrad hervor, wobei Quecksilber leicht fest wird und sie selbst zu einer weifsen flockigen Masse erstarrt; *Faraday, Bussy* (vergl. Mag. für Pharm. Bd. 7. S. 160). Nicht brennbar und nicht verbrennend, Lichter erlöschen in dem Gas sehr schnell. Unathembar, Thiere ersticken sogleich darin; von stechend erstickendem Geruch des brennenden Schwefels; röthet Lakmus, verbindet sich mit organischen Materien, mit Pigmenten zu farblosen Verbindungen, bleicht deshalb mehrere Pflanzenfarben, deren Farbe durch starke Säuren zum Theil wieder herstellbar sind, und thierische Theile, Badeschwämme, Elfenbein und Knochen (Schwefeln der Wolle).

Dieses Gas wird im glühenden Zustande durch Wasserstoff zerlegt, desgleichen bei gewöhnlicher Temperatur durch Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff im feuchten Zustande. Mehrere Metalle bilden damit Schwefelmetalle und Metalloxyde.

### *Schweflige Säure und Wasser.*

§. 545. Die schweflige Säure verbindet sich gerne mit Wasser. Nach *de la Rive* erhält man *festes Hydrat* in Krystallen beim Condensiren des nicht völlig trockenen Gases in der Kälte, welches noch bei + 3 — 4° R. fest bleibt, in höherer Temperatur aber unter Gasentwicklung zerfliefst. — Es besteht nach demselben aus 1 At. schwefliger Säure und 10 At. Wasser. — Zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure füllt man einen steinernen Krug, Retorte, mit Sägespänen, übergiefst sie mit ihrem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt im Sandbade. Alle Schwefelsäure wird vollständig in schweflige Säure verwandelt, die sich im Wasser löst, während der ihr entzogene Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Holzes Kohlensäure bildet, die kaum von der wässerigen schwefligen Säure absorbirt wird. Schwefligsaures Gas löst sich reichlich in Alkohol. — Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das Wasser 1/7 seines Gewichtes unter Wärmeentwicklung auf. Die *tropbarflüssige, wässerige, schweflige Säure* hat den Geruch des Gases und einen stechend sauren unangenehm schwefligen Geschmack; ihre übrigen Eigenschaften sind, die Form ausgenommen, dem Gas gleich. — Erhitzt man die flüssige schweflige Säure, so entweicht ein Theil Gas. Der Luft ausgesetzt, geht sie nach und nach durch Anziehen des Sauerstoffs in Schwefelsäure über.

*Prüfung.* Die Stärke dieser Säure erkennt man an dem Geruch und Geschmack, ist sie mit Schwefelsäure bedeutend verunreinigt, so wirkt sie nicht mehr entfärbend auf die Pflanzenfarben.

*Anwendung.* Jetzt wird diese Säure selten mehr in der Arzneikunde angewendet, ausgenommen in Gasform zu Bädern (s. Schwefel. — Ueber Schwefelräucherungsbäder siehe vorzüglich *Dumas* Handbuch der angew. Chemie, deutsche Uebersetzung, Bd. 1. S. 233 ff.). — Auch wendet man die wässerige Säure zum Bleichen der Waschschwämme an (vgl. Bd. 2).

Mit Basen bildet die schweflige Säure die *schwefligsauren Salze;* in diesen Salzen enthält die Säure entweder doppelt (neutrale) oder 4mal (saure Salze) soviel Sauerstoff als die Basis, welche sie neutralisirt; deren allgemeiner Charakter ist, dafs sie, mit stärkern Säuren übergossen, schwefligsaures Gas entwickeln, durch Kohle und viele Metalle in der Hitze in Schwefelmetalle umgewandelt werden, an der Luft allmählig Sauerstoff anziehen und sich in schwefelsaure Salze umwandeln. Die einfach schwefligsauren Salze sind, die Verbindungen mit reinen Alkalien ausgenommen, meistens in Wasser unlöslich, die löslichen reagiren alkalisch. Kein schwefligsaures Salz ist jetzt mehr officinell.

Zerlegt Salpetersäure, indem sich Schwefelsäure und Stickstoffoxydgas bildet, geht bei Berührung mit Chlor in Schwefelsäure über. Reducirt viele Metalloxyde, Quecksilbersalze, unter Abscheidung des Metalls, indem sie ebenfalls in Schwefelsäure übergeht. Schwefligsaure Salze gehen mit Stickoxydul Verbindungen ein. *Pelouze.*

### *Unterschwefelsäure (acidum hyposulphuricum).*

Formel: $S_2 O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Schwefel | = | 402,33 |
| 5 At. Sauerstoff | = | 500,00 |
| 1 At. Unterschwefelsäure | = | 902,33 |

Diese Säure wurde von *Welter* und *Gay-Lussac* 1819 entdeckt. — In eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser trägt man nach und nach kleine Portionen feingepulverten Braunstein, bis aller Geruch verschwunden ist, und neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelbarium. Die von dem Niederschlag abzufiltrirende Flüssigkeit versetzt man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird bei sehr gelinder Wärme und zuletzt unter der Luftpumpe verdunstet. Der Rückstand ist die *wässerige Hyposchwefelsäure.* — Diese Säure bildet sich auf Kosten eines Theils Sauerstoff des Braunsteins; 2 At. Manganhyperoxyd $2\,Mn + 4\,O$ zerlegen sich mit 3 At. schwefliger Säure $3\,S + 6\,O$ [$3\,(S\,O_2)$] in 1 At. unterschwefelsaures Manganoxydul $S_2\,O_5 + Mn\,O$ und in 1 At. schwefelsaures Manganoxydul $S\,O_3 + Mn\,O$. Baryt scheidet die Schwefelsäure und das Manganoxydul, und Schwefelsäure trennt den Baryt von der Hyposchwefelsäure. — Es ist eine geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Durch gelindes Erhitzen zerfällt sie in schwefligsaures Gas, welches entweicht und Schwefelsäurehydrat als Rückstand. Ist darum in wasserleerer Gestalt nicht bekannt. Chlor und Salpetersäure verändern sie in der Kälte nicht, in der Hitze verwandeln sie sie in Schwefelsäure; auch Hydrothionsäure und Hydriodsäure verändern sie nicht. An der Luft säuert sie sich allmählig. Der Sauerstoff der Basis verhält sich in den unterschwefelsauren Salzen zu dem der Säure wie 1 : 5. — Die *unterschwefelsauren Salze sind alle in Wasser löslich* und bilden in der Regel leicht ausgezeichnet schöne Krystalle. Durch Erhitzen zerfallen sie in schweflige Säure und zurückbleibendes einfach schwefelsaures Salz, durch Oxydation in doppelt schwefelsaure Salze. (Ueber die Unterschwefelsäure und ihre Verbindungen mit Basen vgl. vorzüglich *Heeren* in *Poggendorff's* Ann. Bd. 7. S. 55 u. 171, ferner Magaz. für Pharm. Bd. 16. S. 333.) — Officinell ist sie nicht.

## *Schwefelsäure (acidum sulphuricum).* Formel: $S\,O_3$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Schwefel | = 201,17 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. wasserfreie Schwefelsäure | = 501,17 |
| 1 At. Wasser | = 112,48 |
| 1 At. Schwefelsäure-Hydrat | = 613,65 |

*Synonyme.* Vitriolöl (Oleum Vitrioli), im verdünnten wässerigen Zustande, Vitriolgeist (spiritus Vitrioli), spiritus Sulphuris.

Die Schwefelsäure ist wahrscheinlich schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen. *Basilius Valentinus* erwähnt schon ihre Bereitung aus Eisenvitriol. 1720 fing man in England an, sie durch Verbrennen des Schwefels zu bereiten. Die wasserleere Säure hielt man lange für eine nicht vollkommen oxydirte Schwefelsäure. *Vogel in Bayreuth* zeigte 1812 zuerst durch genaue Versuche, dafs bei Verbindung derselben mit Wasser nichts Wägbares (nur Licht und Wärme) entwickelt werde und die Säure in gewöhnliche Schwefelsäure sich umwandle. Die weitern Versuche von *Döbereiner* und *Bussy* entschieden endlich, dafs es reine wasserleere Säure sey.

Die Schwefelsäure findet sich bei Vulkanen, zum Theil frei; im gebundenen Zustande häufig im Mineralreich; besonders an Baryt, Kalk, Magnesia u. s. w., eben so, aber in geringer Menge, im organischen Reiche an Basen gebunden. — Sie bildet sich in geringer Menge durch Aussetzen des Schwefels an die Luft im feuchten Zustande? Viele Schwefelmetalle (Kiese) verwittern beim Aussetzen an die Luft, und bilden schwefelsaure Salze, desgleichen verwandelt sich die wässerige schweflige Säure, frei oder an Basen gebunden, in Schwefelsäure. Salpetersäure, wässeriges Chlor und Königswasser verwandeln den Schwefel nach und nach in Säure. Beim Verpuffen des Schwefels und der Schwefelme-

talle mit Salpeter oder chlor-, brom- und iod-sauren Salzen bilden sich schwefelsaure Salze. Beim Zusammentreffen von schwefligsaurem Gas, atmosphärischer Luft, Salpetergas und Wasserdampf bildet sich Schwefelsäure u. s. w.

§. 546. Die im Grofsen dargestellte Schwefelsäure ist nicht rein, sondern mehr oder weniger wasserhaltig.

Man unterscheidet im Handel zwei Sorten:

1) *Vitriolöl, rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure,*

2) *englische Schwefelsäure.*

Darstellung des *Vitriolöls:* Das Vitriolöl wird im Grofsen an Orten, die zu seiner Darstellung günstig gelegen sind, aus schwefelsauren Eisenoxydsalzen (Goslar) oder aus Gemengen von diesen mit Eisenvitriol durch trockne Destillation dargestellt. In Braunlage wird die nicht krystallisirende Mutterlauge des Eisenvitriols der Vitriolwerke zu Goslar, welche schwefelsaures Eisenoxyd und Thonerde enthält, so wie die Niederschläge, welche die Vitriollauge beim Abdampfen bildet (basisch schwefelsaures Eisenoxyd) eingetrocknet und durch schwaches Glühen entwässert. Die trockne Masse wird in 6—8 ℔ haltenden conisch zulaufenden, bauchigen Retorten von Steinzeug destillirt, wobei Vitriolöl in die Vorlage übergeht, während rothes Eisenoxyd, gemengt mit Thonerde, im Rückstand bleibt (Colcothar Vitrioli). Aus 100 ℔ festem Salz erhält man im Durchschnitt 48 ℔ Vitriolöl. In Böhmen wird die Lauge von sehr lange der Luft ausgesetztem Eisenvitriol eingedampft, der Rückstand auf dieselbe Weise behandelt; in Radnitz erhält man aus 100 Salz 40 Vitriolöl.

Darstellung der *englischen Schwefelsäure:* Schwefel wird mit ⅛ Salpeter gemengt, mit etwas Werg geschichtet in grofsen (bleiernen) Behältern — Kammern — verbrannt, während man beständig Wasserdämpfe und atmosphärische Luft zuleitet, oder man verbrennt den Schwefel für sich in den Kammern, stellt in den brennenden Schwefel Schalen mit Salpeter (zum Theil auch mit Schwefelsäure gemengt) oder leitet Salpetergas, welches sich aus einem kochenden Gemische von Salpetersäure und Zuckersyrup (Melasse) entwickelt, so wie Wasserdämpfe und Luft hinzu (hiebei gewinnt man als Nebenprodukt *Kleesäure.* Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 4. S. 135). Die erzeugte Säure verbindet sich mit dem Wasser und schlägt sich nieder; sie wird von ihrem überflüssigen Wasser durch Abdampfen in bleiernen, zuletzt in Platinkesseln befreit. Die so erhaltene Säure heifst *englische* oder *französische Schwefelsäure,* auch *nicht rauchendes Vitriolöl.*

§. 547. Durch Destillation von trocknem basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, oder durch Erhitzen von Vitriolöl in einem passenden trocknen Destillirapparate erhält man *wasserleere Schwefelsäure.* Man zieht den Hals einer, etwa 1 ℔ fassenden tubulirten Retorte in eine 2—3 Linien starke, 12—15 Zoll lange Spitze aus, als Vorlage bedient man sich einer 10—12 Zoll langen, 4—5 Linien weiten Glasröhre, oder eines Glaskolbens mit sehr langem und engem Hals, welche mit kaltem Wasser umgeben werden. In das Vitriolöl bringt man einen Platindraht. Die wasserfreie Säure destillirt bei 110 bis 120° R. über und erstarrt nach und nach in der vorgelegten Röhre. Ver-

kitten der Vorlage ist nicht nöthig. — Leitet man schwefligsaures Gas, gemengt mit Sauerstoffgas, über glühenden Platinschwamm, so vereinigen sich beide zu wasserfreier Schwefelsäure. Platinschwarz bewirkt diese Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur. *Döbereiner, Magnus.*

Die *Eigenschaften* der wasserleeren Schwefelsäure sind: Bei niederer Temperatur ist sie fest, und bildet weifse federartige oder nadelförmige asbestartige biegsame Krystalle, oder eine durchsichtige eisartige Masse von 1,97 spec. Gewicht. Die flüssige Säure krystallisirt bei 20° R., bedarf aber zum Schmelzen eine Temperatur von 50—60° R., und verwandelt sich bei höherer Temperatur in einen unsichtbaren Dampf. An der (feuchten) Luft bildet sie dicke weifsgraue erstickende Nebel, ist höchst ätzend sauer, verkohlt schnell organische Substanzen. (Die so erhaltene Säure enthält aber häufig auch noch ein wenig, jedoch bei weitem kein ganzes Atom, Wasser. — Nach *Mitscherlich* ist die durchsichtige eisartige Masse, welche auch in regelmäfsigen Krystallen erhalten werden kann, ein *Hydrat*, bestehend aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 At. Wasser. — *Dessen* Lehrbuch der Chemie Bd. I. S. 355.)

Die Schwefelsäure wird durch Kohle, Phosphor (unter Entzündung), Schwefel und Metalle bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zersetzt, wobei sie in schweflige Säure sich umwandelt, zum Theil auch Schwefel absetzt. Mit Schwefel geht sie verschieden gefärbte Verbindungen ein, braune, grüne und blaue, die bei niederer Temperatur fest oder tropfbarflüssig sind. Bringt man in eine Glasröhre auf 3 Theile wasserfreie Schwefelsäure 1 Th. Schwefel und schmilzt sie zu, so verwandelt sich die Masse nach einigen Tagen in tropfbarflüssige wasserfreie schweflige Säure. — (Vergl. hierüber vorzüglich *Wach* a. o. a. O.) Wasser zersetzt diese Verbindungen. Es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelmilch fällt nieder. — Auch Selen, Iod und Tellur lösen sich in wasserleerer Schwefelsäure auf, ohne sich zu oxydiren; *Magnus.* — Ueber *Bizio's Diaftoroskop* siehe Mag. für Pharm. Bd. 16. S. 354.

### *Schwefelsäure und Wasser, Hydrate.*

§. 548. Die Schwefelsäure hat sehr grofse Affinität zum Wasser. — Die wasserleere Säure zieht mit grofser Begierde Wasser aus der Luft an und bildet damit ein wenig flüchtiges Hydrat (daher das Rauchen an derselben), sie erhitzt sich damit aufserordentlich, oft unter Explosion und Lichtentwickelung. (Gefährlichkeit beim Vermischen dieser Säure mit Wasser). — Es gibt vier Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser. *Erstes Hydrat* ($2\ SO_3 + aq.$). Das Vitriolöl besteht gröfstentheils aus diesem Hydrat. Erkaltet man das Vitriolöl unter 0°, so krystallisirt das erste Hydrat in grofsen wasserhellen Blättern, welche in der Luft weifse Dämpfe verbreiten, und nach sorgfältiger Trennung von dem noch flüssigen Theil bei 12—15° fest bleiben, sie enthalten 9 pCt. Wasser. Durch Erhitzen wird es zerlegt in wasserfreie Säure und in das zweite Hydrat. Dieses Hydrat wird

auch durch anhaltendes Erhitzen der englischen Schwefelsäure bei 104° R. gebildet, wobei das vierte Hydrat überdestillirt, *C. Gmelin.* Man erhält es ebenfalls zu Ende der Destillation von saurem schwefelsaurem Natron, wobei im Anfang ebenfalls eine wasserhaltigere Säure übergeht.

Die rauchende Schwefelsäure ist ein Gemenge des ersten Hydrats mit 5 — 8 pCt. vom zweiten Hydrat, bei gewöhnlicher Temperatur ist sie flüssig, von 1,86 spec. Gewicht, meistens schwach gefärbt, enthält im Durchschnitt 10 pCt. Wasser, oder 100 Theile soviel wasserfreie als 110 des zweiten Hydrats (ist oft verunreinigt mit etwas Gips und Selen).

Das zweite Hydrat ist die *englische* Schwefelsäure; sie enthält 1 Atom wasserfreie Säure und (wenigstens) 1 Atom Wasser (*einfaches Schwefelsäure-Hydrat*). — Sie ist wasserhell, dickflüssig wie Oel, so wie die rauchende Säure, ihr spec. Gewicht ist 1,845 bis 1,85. Sie ist geruchlos, aber noch, wie die beiden vorhergehenden Arten, sehr ätzend und stark sauer, zerstört wie jene die meisten organischen Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur und verkohlt sie. Sie gefriert erst bei — 28° R. und siedet erst bei 260° R., wobei sie als Ganzes übergeht; sie enthält 18½ pCt. Wasser (dessen Sauerstoff zu dem der Säure in demselben Verhältnifs steht, wie der Sauerstoff der Basis in den neutralen schwefelsauren Salzen).

Das dritte Hydrat ist das Halhydrat der Schwefelsäure (§. 472); es enthält 2 Atome Wasser ($S\,O_3 + 2$ aq.), man erhält es durch Vermischen von 100 Theilen des zweiten Hydrats mit 18,5 pCt. Wasser. Dieses Hydrat besitzt ein spec. Gewicht von 1,78, verliert bei 150° R. kein Wasser, wird über 160° zerlegt, indem ein Hydrat mit 3 At. Wasser übergeht und das erste Hydrat zurückbleibt. Bei 3,2° R. krystallisirt es in grofsen sehr regelmäfsigen durchsichtigen Krystallen. Von den 2 At. Wasser, welches diese Säure enthält, ist das eine Atom, das Hydratwasser (§. 470), fester gebunden als das andere, das Halhydratwasser. Verbindet man die Säure mit manchen neutralen schwefelsauren Salzen, so wird lediglich das Halhydratwasser abgeschieden, manche starke Basen scheiden beide Atome bei der Neutralisation ab, z. B. Kali, andere nur das Hydratwasser, z. B. Kalk.

Das vierte Hydrat enthält 3 At. Wasser, man erhält es durch Vermischen des zweiten Hydrats mit 37 Theilen Wasser; bei der Verbindung beider in diesen Verhältnissen findet die stärkste Verminderung des Volumens beider Flüssigkeiten statt; das spec. Gewicht derselben ist 1,632, es ist das Halhydrat mit Krystallwasser, über 80° erhitzt wird es zersetzt, ohne bis zu der Grenze der Bildung des Halhydrats etwas Anderes als Wasser abzugeben.

*Erklärung.* Trocknes schwefelsaures Eisenoxydul zerlegt sich beim Glühen in schweflige Säure und in basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches letztere bei höherer Temperatur in wasserfreie Schwefelsäure und in Eisenoxyd zerfällt. Aus 4 At. Eisenoxydulsalz $4(FeO, SO_3)$ entstehen zuerst 2 At. basisches Oxydsalz $2(Fe_2O_3, SO_3)$, während 2 At. schweflige Säure entweichen, die schweflige Säure wird gebildet, indem die 4 Atome Oxydul 2 At. Sauerstoff aus 2 At. Schwefelsäure aufnehmen, um Oxyd zu bilden. Die Hälfte der Schwefelsäure wird demnach bei der Anwendung des Vitriols verloren. Röstet man Eisenvitriol an der Luft, so nehmen 2 At. $= 2(Fe_2O, SO_3)$, 1 At. Sauerstoff aus der Atmosphäre auf, indem es sich in ein anderes basisches Salz verwandelt, welches doppelt so viel Säure enthält, als das oben erwähnte $Fe_2O_3, 2SO_3$, welches letztere dann bei der Destillation in hoher Temperatur entweder wasserfreie Schwefelsäure, oder wenn das Salz noch 4—6 pCt. Wasser enthält, das erste Hydrat (Vitriolöl) liefert. — Beim Verbrennen des Schwefels mit wenig Salpeter oder ohne Salpeter, in atmosphärischer Luft, erzeugt sich (neben wenig an das Kali tretender Schwefelsäure im ersten Fall) schweflige Säure (S. 266) und Salpetergas, oder dieses wird nach S. 266 zugeführt, letzteres zieht aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff an, bildet rothe Dämpfe (salpetrige Säure), welche bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff an die schweflige Säure abtreten, die nun mit den Wasserdämpfen zur tropfbarflüssigen Schwefelsäure sich verdichtet. Durch Erneuerung der Luft und Wasserdämpfe wird dieser Procefs immer unterhalten, so lange noch schweflige Säure, Stickoxyd, Sauerstoff und Wasserdämpfe vorhanden sind. — Kommen salpetrige Säure und schweflige Säure und wenig Wasser in Dampf- und Gasform zusammen, so entsteht eine Verbindung, welche bei Gegenwart von mehr Wasser in Stickoxyd, Salpetersäure und Schwefelsäure zerfällt. (Vergleiche auch schwefelsaure salpetrige Säure.)

§. 549. Die fabrikmäfsig bereitete Schwefelsäure ist nie chemisch rein; die aus Vitriol enthält zuweilen schweflige Säure, erdige Theile (Selen), die englische, Salzsäure, Salpetersäure und gewöhnlich schwefelsaures Bleioxyd, Gyps, auch mehrere andere Salze, besonders schwefelsaures Kali, salpetrige Säure, zuweilen Titan und Arsenik. Man reinigt sie zum innerlichen Gebrauch durch Destillation und erhält so die *rectificirte Schwefelsäure*. Die Destillation des Vitriolöls erfordert etwas Vorsicht. Eine kleine *gut abgekühlte* Glasretorte, die 2 bis 4 ℔ Schwefelsäure fafst, wird, nachdem sie vermittelst eines Breies von Pfeifenthon und aufgestreutem Sand schwach beschlagen worden, bis ¾ damit angefüllt (zu grofse Quantitäten auf einmal zu destilliren bleibt immer gefährlich). Man setzt sie entweder in die Kapelle, wo sie bis an den Hals mit Sand umschüttet werden mufs, oder auf einen Drahtkorb über freies Kohlenfeuer (in letzterem Falle hat man sich nur vor dem Luftzug zu hüten; gut ist es, die Retorte mit einer irdenen Kuppel zu bedecken). Der Hals mufs stark geneigt seyn, fast senkrecht herabhängen. Nachdem eine reine *trockene* Vorlage ohne Lutirung untergelegt wurde, gibt man langsam Feuer; rauchendes Vitriolöl wird bei gelinder Hitze ins Sieden kommen, die wasserleere Säure geht schnell über und verdichtet sich in der kalt zu haltenden Vorlage. Das Feuer wird gleichförmig unterhalten, bis bei derselben Hitze die Destillation aufhört. Dann verwechselt man die Vorlage mit einer neuen, und verstärkt das Feuer vorsichtig, bis der Inhalt wieder siedet. Die Hitze mufs jetzt so gleichförmig unterhalten werden, bis alle Säure übergegangen ist. Die Destillation geht schnell von Statten, und ist, wenn die Retorte gut ist, und die Feuerung regelmäfsig unterhalten wird, ganz gefahrlos; man mufs das Feuer stets mit glühenden und nie mit todten Kohlen unterhalten. — Die englische Schwefelsäure wird sehr behutsam zum Kochen erhitzt, und dieses lebhaft und

gleichförmig, bis alles oder fast alles überdestillirt ist, unterhalten; ist sie salz-, salpeter- oder schwefligsäurehaltig, so müssen die ersten Portionen abgesondert werden. Bei der Destillation dieser Säure springen öfters die Retortenhälse ab, dieses kommt zum Theil von schlecht abgekühltem Glase, welches den schnellen von vielleicht 100 bis 260° im Augenblick des Siedens gehenden Temperaturwechsel nicht erträgt, oft auch von dem ungleichen Kochen und Aufstofsen der Säure, wo dieser Wechsel noch auffallender seyn kann. Man verhindert dieses zum Theil und befördert das gleichförmige Sieden, wenn man Stückchen Platindrähte in die Retorte zur Säure wirft (s. S. 94). Oder man legt die Retorte in einer tiefen und engen Sandkapelle ziemlich hoch, so dafs der untere Theil auf einer dicken Lage Sand steht, während die Seitenwände oben der Kapelle ganz genähert sind, das Kochen also mehr von den oberen Seiten als vom Boden ausgeht. — *Berzelius* setzt die Retorte in den mittlern Ausschnitt eines sehr stumpfen Kegels von Eisenblech, in den sie um ⅓ hineinreicht, bedeckt die Retorte mit einem ähnlichen Deckel ohne Ausschnitt, und erhitzt vorsichtig mittelst Kohlen, die auf den untern Kegel, der mit Ziegelsteinen umstellt ist, gelegt werden; die Säure kocht bald in der obern Hälfte und destillirt, ohne Aufstofsen. (*Dessen* Lehrbuch der Chemie Bd. 4. S. 836, und Tab. II. Fig. 10.)

*Prüfung der Säure.* Die chemisch reine concentrirte Schwefelsäure mufs wasserhell seyn, geruchlos, das angegebene spec. Gewicht besitzen. Darf sich beim Neutralisiren mit reinen Alkalien nicht trüben. Die neutralisirte Flüssigkeit darf sich mit Hydrothionsäure nicht färben. Beim Erhitzen darf sie keine Salpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure entwickeln, und mufs sich vollständig verflüchtigen.

§. 550. Wird ein Theil concentrirte Säure mit 4 (bis 5) Theilen Wasser vermischt, wobei erstere in letzteres in einem feinen Strahl unter fleifsigem Umrühren oder Schütteln des Wassers gegossen werden mufs (S. 147), so ist dieses die *verdünnte Schwefelsäure (acidum sulphuricum dilutum), Vitriolgeist (spiritus Vitrioli)*. In diesem verdünnten Zustande ist sie nicht mehr ätzend, und verkohlt nicht mehr die organischen Substanzen.

*Tabelle über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an einfachem Hydrat und wasserleerer Säure, nach Ure.*

| Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. | Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. | Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,8485 | 100 | 81,54 | 1,8115 | 90 | 73,39 | 1,7120 | 80 | 65,23 |
| 1,8475 | 99 | 80,72 | 1,8043 | 89 | 72,57 | 1,6993 | 79 | 64,42 |
| 1,8460 | 98 | 70.90 | 1,7962 | 88 | 71,75 | 1,6870 | 78 | 63,60 |
| 1,8439 | 97 | 70,09 | 1,7870 | 87 | 70,94 | 1,6750 | 77 | 62,78 |
| 1,8440 | 96 | 78,28 | 1,7774 | 86 | 70,12 | 1,6636 | 76 | 61,97 |
| 1,8376 | 95 | 77,46 | 1,7673 | 85 | 69,31 | 1,6520 | 75 | 61,15 |
| 1,8336 | 94 | 76,65 | 1,7570 | 84 | 68,49 | 1,6415 | 74 | 60,34 |
| 1,8290 | 93 | 75,83 | 1,7465 | 83 | 67,68 | 1,6321 | 73 | 59,52 |
| 1,8233 | 92 | 75,02 | 1,7360 | 82 | 66,86 | 1,6204 | 72 | 58,71 |
| 1,8179 | 91 | 74,20 | 1,7245 | 81 | 66,05 | 1,6090 | 71 | 57,89 |

| Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. | Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. | Specifisches Gewicht. | Einfaches Hydrat. | Trockene Säure. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,5975 | 70 | 57,08 | 1,3530 | 46 | 37,51 | 1,1549 | 22 | 17,94 |
| 1,5868 | 69 | 56,26 | 1,3440 | 45 | 36,69 | 1,1430 | 21 | 17,12 |
| 1,5760 | 68 | 55,45 | 1,3345 | 44 | 35,88 | 1,1410 | 20 | 16,31 |
| 1,5684 | 67 | 54,63 | 1,3255 | 43 | 35,06 | 1,1330 | 19 | 15,49 |
| 1,5503 | 66 | 53,82 | 1,3165 | 42 | 34,25 | 1,1246 | 18 | 14,68 |
| 1,5390 | 65 | 53,00 | 1,3080 | 41 | 33,43 | 1,1165 | 17 | 13,86 |
| 1,5280 | 64 | 52,18 | 1,2999 | 40 | 32,61 | 1,1090 | 16 | 13,05 |
| 1,5170 | 63 | 51,37 | 1,2918 | 39 | 31,80 | 1,1019 | 15 | 12,23 |
| 1,5066 | 62 | 50,55 | 1,2826 | 38 | 30,98 | 1,0953 | 14 | 11,41 |
| 1,4960 | 61 | 49,74 | 1,2740 | 37 | 30,17 | 1,0887 | 13 | 10,60 |
| 1,4860 | 69 | 48,92 | 1,2654 | 36 | 29,35 | 1,0809 | 12 | 9,78 |
| 1,4760 | 59 | 48,11 | 1,2572 | 35 | 28,54 | 1,0743 | 11 | 8,97 |
| 1,4660 | 58 | 47,29 | 1,2490 | 34 | 27,72 | 1,0682 | 10 | 8,15 |
| 1,4560 | 57 | 46,48 | 1,2409 | 33 | 26,91 | 1,0614 | 9 | 7.34 |
| 1,4460 | 56 | 45,66 | 1,2334 | 32 | 26,09 | 1,0544 | 8 | 6,52 |
| 1,4360 | 55 | 44,85 | 1,2260 | 31 | 25,28 | 1,0477 | 7 | 5,71 |
| 1,4265 | 54 | 44,03 | 1,2184 | 30 | 24,46 | 1,0405 | 6 | 4,89 |
| 1,4170 | 53 | 43,22 | 1,2108 | 29 | 23,65 | 1,0336 | 5 | 4,08 |
| 1,4073 | 52 | 42,40 | 1,2032 | 28 | 22,83 | 1,0268 | 4 | 3,26 |
| 1,3977 | 51 | 41,58 | 1,1956 | 27 | 22,01 | 1,0206 | 3 | 2,446 |
| 1,3884 | 50 | 40,77 | 1,1876 | 26 | 21,20 | 1,0140 | 2 | 1,630 |
| 1,3788 | 49 | 39,95 | 1,1792 | 25 | 20,38 | 1,0074 | 1 | 0,8154 |
| 1,3697 | 48 | 39,14 | 1,1706 | 24 | 19,57 | | | |
| 1,3612 | 47 | 38,32 | 1,1626 | 23 | 18,75 | | | |

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung der Schwefelsäure.* Sie wird in verdünntem Zustande äufserlich und innerlich in Mixturen u. s. w. gegeben. Sie zerlegt die meisten Salze, daher sie nicht in ihrer Verbindung gegeben werden darf, eben so wenig mit Basen, wenn sie als freie Säure wirken soll. — Die Schwefelsäure wird aufserdem in der Pharmacie zur Darstellung vieler Präparate, Ausscheidung von Säuren, Salzbereitungen, Aetherbildung u. s. w. verwendet. Hiezu ist die *käufliche* Schwefelsäure meistens hinreichend rein.

§. 551. Mit den Basen bildet die Schwefelsäure die *schwefelsauren Salze.* Der Sauerstoff der Basis verhält sich zu dem der Säure in den neutralen Salzen wie 1 : 3, in den sauren wie 1 : 6. Ihre Verwandtschaft zu den Basen übertrifft in der Regel die aller übrigen Säuren; erwärmt man Aetzbaryt in dem Dampfe der wasserfreien Säure, so wird er lebhaft weifsglühend, indem er sich mit der Säure vereinigt; dies geschieht auch, wenn man auf viel Baryt wenig flüssige Säure giefst; sie zerlegt daher die meisten Salze (in der Glühhitze zerlegt nur die Boraxsäure und Phosphorsäure die schwefelsauren Salze; die Kleesäure [und Traubensäure] trennt ihre Verbindung mit Kalk, Weinsäure [und Traubensäure] ihre Verbindung mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur). Es gibt saure, neutrale und basische schwefelsaure Salze: die sauren

sind sämmtlich in Wasser löslich, sie zerfallen oft bei ihrer Lösung in neutrale oder basische und sehr saure Verbindungen. Die neutralen sind zum Theil, und die basischen alle unlöslich oder schwerlöslich in Wasser; die löslichen schwefelsauren Salze geben mit Baryt- und Bleioxyd-Salzen einen weifsen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag, daher diese Körper Reagentien auf Schwefelsäure sind. Die neutralen schwefelsauren (anorganischen) Alkalien sind feuerbeständig (bis auf schwefelsaures Ammoniak); die Verbindungen der Schwefelsäure mit Erden und schweren Metalloxyden werden in der Hitze zerlegt. Die letztern Verbindungen heifsen auch *Vitriole* im Allgemeinen. Mit Kohle geglüht werden die schwefelsauren Salze reducirt, und meistens in Schwefelmetalle umgewandelt, oder der Schwefel entweicht, wie bei den erdigen Salzen; ähnlich wirkt der Wasserstoff und mehrere Metalle. Reducirt man schwefelsaure Salze mit alkalischer Basis mit Kohle bei der Rothglühhitze, so erhält man ein Gemenge von doppelt Schwefelmetall mit Oxyd, bei der Weifsglühhitze hingegen die niedrigsten Schweflungsstufen dieser Metalle. Die Schwefelsäure verbindet sich mit manchen Säuren zu oft krystallisirbaren Doppelsäuren, sie verbindet sich mit wasserfreier schwefliger Säure zu einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, welche in Wasser gebracht, oder mit Basen in Berührung sich zerlegt; diese Verbindung ist $2SO_3 + SO_2$, sie kann als ein Salz betrachtet werden, worin das basische Oxyd vertreten ist durch schweflige Säure.

### *Schwefel und Wasserstoff.*

§. 552. Auch mit dem Wasserstoff geht der Schwefel mehrere Verbindungsstufen ein, welche sich als Säuren verhalten. Man kennt besonders zwei: eine bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssige *hydrothionige Säure,* und eine gasförmige, *Hydrothionsäure.*

### *Hydrothionige Säure (acidum hydrothionosum).*

Formel: $S_5 H_2$.

*Synonyme.* Wasserstoffschwefel.

Diese Verbindung wurde von *Scheele* entdeckt. In neuester Zeit hat *Thenard* mehrere früher zum Theil unbekannte Eigenschaften des Wasserstoffschwefels beschrieben. Er suchte eine Analogie desselben mit Wasserstoffhyperoxyd (S. 211) darzuthun? — Derselbe bildet sich beim Auflösen des Schwefels in wässerigem Alkali, oder beim Lösen des Schwefelkaliums oder Schwefelnatriums (Schwefelleber), welches mehr als 1 At. Schwefel enthält, in Wasser, oder beim Sättigen eines Schwefelmetalls mit Schwefel.

§. 553. Man erhält die hydrothionige Säure, wenn eine concentrirte *gesättigte* wässerige Auflösung des Schwefels in Kalk mit überschüssiger Salzsäure zerlegt wird; auch durch

Zerlegen einer gesättigten Schwefelkalilösung mit überschüssiger Salzsäure. Man bringt die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Salzsäure in ein hohes Glasgefäfs, und setzt die concentrirte Kalkschwefelleberlösung auf einmal und ohne umzurühren zu, so dafs noch beträchtlich Salzsäureüberschufs bleibt. Die hydrothionige Säure läfst man ablagern, und zieht sie mit einem Heber ab. Gelinde Erwärmung der beiden Flüssigkeiten vor der Vermischung befördert sehr die Abscheidung.

Die *Eigenschaften* derselben sind: Es ist eine tropfbare, im reinsten Zustande dünnflüssige, gewöhnlich aber etwas dickflüssige, ölartig durchsichtige, gelbe oder gelbbraune, zum Theil ins Grünliche ziehende, etwas klebende Flüssigkeit, von widerlichem Geruch nach faulen Eiern, und widerlich brennendem Schwefelgeschmack. Das specifische Gewicht ist nach *Thenard* ungefähr 1,769; bleicht Lakmus. — Die *Bestandtheile* sind wahrscheinlich 5 At. Schwefel und 2 At. Wasserstoff. Enthält jedoch in der Regel mehr Schwefel (*Thenard* fand 7—9 At. gegen 1 At. Wasserstoff). — Diese Verbindung ist entzündlich und leicht zersetzbar an der Luft sowohl als in zugeschmolzenen Gefäfsen, und selbst unter Wasser entwickelt sie beständig Hydrothionsäure, und es bleibt zuletzt reiner Schwefel zurück. Wärme und sehr viele besonders feste pulverige Körper, vorzüglich solche, die begierig Wasser anziehen, befördern diese Zersetzung sehr. Nach *Thenard* sollen alle diejenigen Körper, welche das Wasserstoffhyperoxyd (S. 212) zersetzen, unter ganz ähnlichen (?) Erscheinungen den Wasserstoffschwefel zersetzen, so geschieht namentlich die Zersetzung durch Silberoxyd unter Feuerentwickelung; überhaupt alle basischen Substanzen, namentlich Alkalien, wirken schnell zersetzend, sogar mehrere Schwefelmetalle bewirken Zersetzung, während Säuren die Verbindung haltbarer machen. Sogar im gelösten Zustande sollen Alkalien nach *Thenard* diese Zersetzung bewirken. — In Wasser ist die Verbindung wenig löslich und wird auch dabei zerlegt, Aether löst sie leicht, läfst aber in kurzer Zeit Krystalle von Schwefel fallen, *Thenard*.

Mit den Alkalien und Wasser bildet die hydrothionige Säure die Hauptmasse der wässerigen Schwefelleber-Lösungen, sie zerlegt sich mit den Oxyden der Alkalien und bildet Wasser und die höchste Schweflungsstufe des Metalls, bei vielen unter Abscheidung von Schwefel. (Nach ihrer Bereitung und der Schwefelmenge enthalten sie zugleich mehr oder weniger Alkalischwefelmetalle und hyposchwefligsaure Verbindungen.) Sie haben nach ihrer Concentration und Gehalt an Schwefel eine dunkelpomeranzen- oder hell-gelbe Farbe, riechen schwach nach Hydrothionsäure und schmecken widerlich, scharf und bitter. Diese Schwefelmetalle oxydiren sich trocken oder in Auflösung an der Luft. Das Metall und der Schwefel nehmen Sauerstoff auf, es entsteht ein unterschwefligsaures Salz, und der überschüssig vorhandene Schwefel scheidet sich ab. Fast alle Säuren zerlegen sie, entwickeln Hydrothionsäure und scheiden Schwefel als Schwefelmilch ab (S. 266) oder schlagen hydrothionige Säure nieder, s. o. Mehrere Metalle, Kupfer, Quecksilber u. a. entziehen ihnen Schwefel, bilden Schwefelmetalle und wandeln sie in niedrigere Schweflungsstufen um, einige Metalle und Schwefelmetalle werden davon aufgelöst (Antimon).

## *Hydrothionsäure (acidum hydrothionicum).*

Formel: S $H_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Schwefel | = | 201,170 |
| 2 At. Wasserstoff | = | 12,479 |
| 1 At. Hydrothionsäure | = | 213,649 |

*Synonyme.* Schwefelwasserstoff, Schwefelleberluft, hepatische Luft, Schwefelwasserstoffsäure, Wasserstoffsulfid.

Wahrscheinlich ist dieses Gas schon längst bekannt. *Scheele* untersuchte es aber zuerst 1772 genauer und unterschied es als eine eigene Luftart.

Man findet die Hydrothionsäure in den Schwefelwässern, den faulen Eiern, Kloaken etc. — Sie bildet sich beim Lösen einfacher Schwefelmetalle in Wasser, oder beim Zusammenbringen mehrerer Schwefelmetalle mit wässerigen Säuren, indem die Säure und das Schwefelmetall das Wasser disponiren, in seine Bestandtheile zu zerfallen; der Sauerstoff desselben tritt an das Metall, der Wasserstoff an den Schwefel, bildet Schwefelwasserstoff, welcher als Gas entweicht, die hinzugesetzte Säure vereinigt sich mit dem Metalloxyd zu einem Salz. — Beim Faulen oder Erhitzen schwefelhaltiger organischer Körper, so wie bei Einwirkung vieler organischer Stoffe auf wässerige schwefelsaure Salze erzeugt sich Hydrothionsäure. (Entstehung der Schwefelwässer.)

§. 554. Die Hydrothionsäure erhält man leicht, wenn künstliches einfach Schwefeleisen, oder Schwefelmangan (die Bereitung dieser Verbindungen siehe bei den angezeigten Metallen), oder Schwefelcalcium, durch Glühen des Gypses mit Kohle bereitet, mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure in einer Entbindungsflasche übergossen und das entwickelte Gas über *warmem* Wasser oder Kochsalzlösung aufgefangen wird. (Die Erklärung siehe oben.)

§. 555. Die *Eigenschaften* der Hydrothionsäure sind: Es ist ein farbloses Gas, von 1,177 specifischem Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen, oder 709mal leichter als Wasser. Läfst sich durch starken Druck und Erkältung tropfbarflüssig darstellen, welches eine farblose äufserst flüchtige und dünnflüssige Flüssigkeit ist, von 0,9 spec. Gewicht, *Faraday.* Auf eine leichte und bequeme Art erhält man diese Säure flüssig, wenn man hydrothionige Säure in eine starke Glasröhre bringt und die Röhre zuschmilzt, nach 2—3 Wochen ist die von selbst erfolgende Zersetzung vollendet, es scheidet sich Schwefel in schönen durchsichtigen Krystallen ab, und auf dem Schwefel schwimmt in Gestalt einer klaren farblosen Schicht wasserfreie Schwefelwasserstoffsäure. Brennbar, brennt, an der Luft entzündet, mit blaurother Flamme; das Gas kann weder das Verbrennen noch Athmen unterhalten; wirkt, selbst in Verbindung mit atmosphärischer Luft eingeathmet, höchst tödtlich. (Gegengift wässeriges Chlor?) Riecht nach faulen Eiern. Röthet Lakmus.

Durch Elektricität und Glühhitze in verschlossenen Gefäfsen wird es zerlegt. Beim Verbrennen an der Luft bildet es Wasser, schweflige Säure und setzt Schwefel ab. Mit Sauerstoffgas gemengt und entzündet, verpufft es heftig und erzeugt ähnliche Produkte, die aber nach der relativen Menge beider Gasarten verschieden ausfallen; durch Chlor augenblicklich, unter Bildung von Salzsäure und Abscheidung von Schwefel, oder Bildung von Chlorschwefel. Schweflige Säure zersetzt es in Verbindung mit Wasser, es bildet sich Wasser und Schwefel fällt nieder. (Nach *Thomson* erzeugt sich bei wenig Wasser eine feste saure Verbindung, *schwefligsaure Hydrothionsäure?*) Auch Salpetersäure bildet damit Wasser und scheidet den Schwefel ab (die rauchende unter Entzündung). Viele Metalloxyde und deren Salze zersetzen es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze, bilden Schwefelmetalle und Wasser. Auch manche Metalle zerlegen das Gas und scheiden den Wasserstoff ab.

### *Hydrothionsäure und Wasser.*

§. 556. Die Hydrothionsäure verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht mit Wasser. Dieses nimmt 2 — 3 Volumina Gas auf. Die wässerige Hydrothionsäure wird beim Hineinleiten des Gases in kaltes Wasser erhalten. Man leitet das Gas mittelst einer 2-schenkligen Röhre auf den Boden eines hohen bis $^3/_4$ mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser angefüllten enghalsigen Cylinderglases, und schüttelt öfter, bis nichts mehr absorbirt wird, oder bedient sich dazu des Apparats Fig. 18. der Kupfertafel, und füllt damit Gläser sogleich an, die wohlverschlossen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden müssen. Die Flüssigkeit hat den Geruch des Gases und einen ekelhaft süfslichen, schwefligen Geschmack. Beim Erhitzen entweicht das Gas. Beim Zutritt der Luft bildet sich auch Wasser und Schwefel scheidet sich aus. Rothe rauchende Salpetersäure zersetzt sie ebenfalls und scheidet Schwefel ab, mit Wasser verdünnte Salpetersäure wirkt wenig oder nicht auf wässerige Hydrothionsäure. Gegen Reagentien verhält sie sich wie das Gas.

*Anwendung.* Die wässerige Hydrothionsäure (Schwefelwasser) wird innerlich und äufserlich (zu Bädern) gebraucht. — Die natürlich vorkommenden Schwefelwässer enthalten Hydrothionsäure, auch Kohlensäure. Man kann sie nach *Döbereiner* (*dessen* Anleitung zur Darstellung und Anwendung der Bäder und Heilwasser, Jena 1816) künstlich bereiten: Zum *Trinken* werden in einen Krug = 3 Pfund künstliches oder natürliches kohlensaures Wasser (Selterswasser u. s. w.) 10 bis 15 Gran Schwefelcalcium getragen, die Flasche wohl verstopft, einige Mal geschüttelt und an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Zum *Baden* setzt man in eine Wanne, worin 200 — 250 Maafs Wasser sind, 4 — 8 Loth Schwefelcalcium und eben so viel gepulverte Kreide; unter beständigem Rühren werden jetzt 6 — 12 Loth englische Schwefelsäure, die man vorher mit Wasser verdünnen kann, zugesetzt. (Ihre Anwendung als Reagens siehe unten.)

§. 557. Mit Metalloxyden zerlegt sich die Hydrothionsäure in Wasser und in Schwefelmetalle. Die niedrigsten Schweflungsstufen der Alkalimetalle sind im Wasser ohne Farbe löslich, sind sie gelb gefärbt, so enthalten sie eine höhere Schweflungsstufe. Sie verbinden sich mit einem At. Hydrothionsäure zu krystallisirbaren farblosen Salzen, in denen das Schwefelalkalimetall die Basis, die Hydrothionsäure

die Säure ist (hydrothionsaure Salze, Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien). Wird die Auflösung einer dieser Verbindungen mit Schwefel gelinde erwärmt, so löst er sich auf, Schwefelwasserstoffsäure entweicht unter Aufbrausen, und es entsteht eine höhere Schweflungsstufe des Alkalimetalls. Die auflöslichen niedrigsten Schweflungsstufen der Alkalimetalle zerlegen bei Gegenwart einer Säure das Wasser, es entsteht ein Metalloxyd, was sich mit der Säure verbindet, und Hydrothionsäure entweicht, ohne dafs sich Schwefel abscheidet. Bei den höheren Schweflungsstufen scheidet sich Schwefel aus. — Beim Zusammenbringen von Hydrothionsäure und auflöslichen Schwefelmetallen mit schweren Metallsalzen werden beide in der Regel zerlegt; es entsteht Wasser und unlösliches Schwefelmetall, welches sich meistens durch eine eigenthümliche Farbe auszeichnet, fällt nieder.

Die Hydrothionsäure ist eines der wichtigsten Scheidungsmittel in der anorganischen Analyse; sie wird angewendet, um gewisse Metalle von einander zu scheiden. Eine Reihe von schweren Metalloxyden wird von dieser Säure aus ihren Auflösungen in Mineralsäuren gefällt (1ste Gruppe), eine andere nicht (2te Gruppe):

1ste Gruppe. Metalloxyde, welche als Schwefelmetalle aus sauren Auflösungen durch Hydrothionsäure gefällt werden: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyde, Silberoxyd, Quecksilberoxyde, Palladiumoxyd, Rhodiumoxyd, Osmiumoxyd, Platinoxyde, Iridiumoxyd, Goldoxyd, Zinnoxyde, Antimonoxyde, Molybdänoxyde, Wolframoxyde, Vanadinoxyde, Telluroxyd, selenige Säure, arsenige und Arsensäure.

2te Gruppe. Die Oxyde der Erden und Alkalien, Manganoxyde, Eisenoxyde, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyde, Chromoxyd, Titansäure, Tantalsäure (siehe hydrothionsaures Ammoniak).

Diese Eigenschaft macht die Hydrothionsäure zu einem der wichtigsten Reagentien. Hier sollen vorläufig einige durch Hydrothionsäure und deren lösliche Salze zu erhaltende Metall-Niederschläge beschrieben werden:

Die wässerige Lösung der *arsenigen Säure (weifsen Arseniks)* wird durch reine wässerige Hydrothionsäure *gelb gefärbt*, freie Säuren schlagen daraus ein *gelbes Pulver* (Schwefelarsenik) nieder. Auch das hydrothionsaure Gas schlägt die arsenige Säure *sogleich* nieder. Verdünnte wässerige *Arseniksäure* wird von verdünnter wässeriger Hydrothionsäure anfangs gar nicht verändert, später stellt sich zuweilen blafsgelbliche Trübung ein. Die Trübung erfolgt schneller, wenn beide Lösungen concentrirt sind. *Hydrothionsaures Gas* fällt aber die wässerige Arseniksäure gelb; *Pfaff.* Die Niederschläge sind in wässerigem Ammoniak leichtlöslich. — Auch selensaure Salze werden durch Hydrothionsäure bei Gegenwart einer stärkern Säure gelb gefärbt (Schwefelselen). Der Niederschlag verhält sich gegen Alkalien dem Schwefelarsenik analog. Vor dem Löthrohr entwickelt er aber rettigartig riechende Dämpfe.

*Kadmium-Salze* werden *gelb* gefällt. Der Niederschlag ist in Ammoniak unlöslich.

*Antimon-Salze* werden dadurch orangefarben gefällt. (Brechweinstein bildet mit reiner verdünnter wässeriger Hydrothionsäure *nur eine braunrothe Färbung*, woraus Säuren Kermes fällen. Hydrothionsaures Gas oder auch concentrirte wässerige Hydrothionsäure fällt auch die concentrirte wässerige Lösung des Brechweinsteins *sogleich.*)

*Wismuthoxyd* wird aus seinen Auflösungen *dunkelbraun* gefärbt.

*Zinkoxyd* wird aus seiner neutralen Auflösung theilweise *weifs* niedergeschlagen, bei bedeutendem Säureüberschufs wird es *nicht* gefällt.

*Zinnoxydul* fällt die Hydrothionsäure *dunkel braunroth* (kapuzinerbraun), *Zinnoxyd schmutzig-gelb.*

*Blei-* und *Kupfer-Oxyd* werden aus ihren Auflösungen *braun-schwarz* niedergeschlagen.

*Quecksilberoxydul* wird *schwarz*, *Quecksilberoxyd* aus seinen Verbindungen *mehr oder weniger hell* oder *dunkel-braun*, auch *schwarz* gefällt; ist nur wenig Hydrothionsäure vorhanden, so wandeln sich die Niederschläge bald in *weifs* um.

*Eisenoxyd* wird aus seinen Auflösungen durch freie Hydrothionsäure meistens *nicht* gefällt, hydrothionsaure Alkalien fällen es *schwarz*. Aehnlich verhalten sich die Eisenoxyd-Salze, welche erst unter Abscheidung von Schwefel in Oxydulsalze verwandelt werden. Die schwarzen Niederschläge sind in freien Säuren *leicht löslich*, wodurch sie sich von den übrigen Niederschlägen, Blei, Kupfer u. s. w., unterscheiden. — Man setzt daher der Hydrothionsäure freie Säure zu; dieses ist die sogenannte *Hahnemann'sche Weinprobe* (*aqua sulphurato-acidula*), welche bereitet wird, indem gleiche Theile gepulverte *Weinsäure* und *Schwefelcalcium* (Kalkschwefelleber durch Glühen bereitet) mit 64 Theilen kaltem Wasser in einem verstopften Glase eine halbe Stunde anhaltend geschüttelt werden. Man läfst die Flüssigkeit sich abhellen und giefst sie in ein Glas, in welchem das doppelte Gewicht der angewendeten, freie Weinsäure ist. Sie wird in wohlverschlossenen Gefäfsen an einem kühlen Orte aufbewahrt. (*Erklärung:* Wie bei Schwefeleisen u. s. w. mit freier Säure S. 277.) Diese Flüssigkeit schlägt die Metalle, wie oben angezeigt, nieder, aufser *Eisen*, welches nicht gefällt wird. Die Empfindlichkeit dieser Flüssigkeit auf Metalle steht übrigens der *reinen* Hydrothionsäure nach, und es möchte in den meisten Fällen besser seyn, diese anzuwenden, und die Niederschläge mit *wenig* Salzsäure u. s. w. zu versetzen.

Die Hydrothionsäure wirkt auch auf manche organische Substanzen, schlägt extractartige Stoffe unter gewissen Bedingungen nieder, macht sie in Wasser unlöslich, und kann in manchen Fällen zum Entfärben dienen.

## *Schwefel und Stickstoff.*

§. 558. Als Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel und den früher abgehandelten Stoffen werden hier betrachtet: *schwefelsaure untersalpetrige Säure*, *Schwefelstickstoff*, *Nitroschwefelsäure*, *hydrothionsaures* und *hydrothionigsaures Ammoniak*, *schwefligsaures* und *schwefelsaures Ammoniak.*

*Rauchende Schwefelsäure* und *salpetrige Säure* verbinden sich leicht und bilden zum Theil eine feste krystallinische Substanz, theils eine tropfbarflüssige; erstere ist *untersalpetrigsaure Schwefelsäure;* dieselbe Verbindung bildet sich, wenn schweflige Säure mit Stickoxyd, Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und *wenig* Wasser zusammenkommen; das Stick-

oxyd nimmt den Sauerstoff aus der Luft auf, bildet Untersalpetersäure, welche 1 Atom Sauerstoff an die schweflige Säure abtritt, diese in Schwefelsäure umwandelt und so sich damit zu obiger Verbindung verdichtet. Desgleichen, wenn schweflige Säure und Salpetersäure in Gas- und Dampf-Form zusammenkommen, wo ebenfalls Schwefelsäure gebildet und die Salpetersäure partiell desoxydirt wird. — Die Krystalle bestehen nach *Gaultier de Glaubry* aus 5 At. Schwefelsäure, 2 At. salpetriger Säure und 4 At. Wasser. — Durch blofse Destillation lassen sich beide Säuren nicht vollständig trennen. Setzt man aber hinreichend Wasser zu, so entwickeln sich beim Erhitzen rothe Dämpfe, Stickoxyd und salpetrige Säure gehen über und Schwefelsäure mit Salpetersäure bleibt. Hierauf gründet sich die Bereitung der englischen Schwefelsäure (S. 277). — Eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure gibt sich auch zu erkennen, wenn sie kalt mit Quecksilber in Berührung kommt, sie greift es an und entwickelt rothe Dämpfe. (S. Reagentien auf Salpetersäure.)

## *Schwefelstickstoff.*

Wenn man Chlorschwefel in verdünntes wässeriges Ammoniak schüttet, und den Schwefelniederschlag mit Weingeist auskocht, so erhält man aus der erkalteten Auflösung weifse feine Nadeln, die eine Verbindung zu seyn scheinen von 1 At. Stickstoff mit 5—6 At. Schwefel. Löst man etwas von diesem Schwefelstickstoff in Weingeist, und setzt Kali zu, so färbt sie sich purpurroth, die Farbe verschwindet nach einiger Zeit, und man hat in der Auflösung unterschweflige Säure und Ammoniak; *Gregory*.

## *Nitroschwefelsäure.*

Schwefligsaures Ammoniak absorbirt Stickstoffoxydgas. Kalilauge absorbirt ein Gemenge von 2 Vol. Stickstoffoxyd und 1 Vol. schweflige Säure vollkommen; in beiden Fällen entstehen Verbindungen einer eigenthümlichen Säure mit Basen, *Nitroschwefelsäure*, welche aus 2 At. Stickstoff = 177,04, 1 At. Schwefel = 201,17 und 4 At. Sauerstoff = 400,00 $N_2SO_4 = N_2O_2 + SO_2 = N_2O + SO_3$ zusammengesetzt ist. Man kann sie betrachten als eine Verbindung von 1 At. Stickstoffoxyd mit 1 At. schwefliger Säure, oder als eine Verbinduug von Stickoxydul mit Schwefelsäure; sie läfst sich nicht isoliren; setzt man zu einem nitroschwefelsauren Salze eine stärkere Säure, so entweicht Stickoxydul und es entsteht Schwefelsäure; in krystallisirtem Zustande lassen sie sich aufbewahren, die wässerige Lösung wird nach und nach in schwefelsaures Salz ($SO_3$) und in Stickoxydul zerlegt ($N_2O$), bei Berührung mit Braunstein, mit Platinschwarz, gepulverter Kohle sogleich unter Aufbrausen. *Pelouze.*

## *Flüssiges hydrothionsaures Ammoniak (Liquor Ammoniaci hydrothionici).*

*Synonyme.* Schwefelwasserstoff-Ammoniak (Hydrosulphuretum Ammoniae liquidum), einfach Schwefelammonium nach *Berzelius*.

Das flüssige hydrothionsaure Ammoniak wurde zu Ende des vorigen Jahrhunderts von *Rollo* als Arzneimittel eingeführt.

§. 559. Man kennt drei Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoffsäure: *hydrothionsaures Ammoniak*, *doppelthydrothionsaures Ammoniak* und *hydrothionigsaures Ammoniak.*

*Hydrothionsaures Ammoniak.* In fester Gestalt erhält man diese Verbindung, wenn man 1 Volumen trockenes Ammoniakgas zusammentreten läfst mit ½ Vol. Schwefelwas-

serstoffsäure, oder beim Erhitzen eines trockenen Gemenges von Schwefelcalcium mit Salmiak. Die Krystalle sind farblos, werden an der Luft gelb und lösen sich im Wasser zu *wässerigem hydrothionsaurem Ammoniak.* Zur Darstellung desselben theilt man eine gewisse Quantität wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Theile, sättigt die eine Hälfte vollkommen mit Schwefelwasserstoffsäure, und vermischt damit die andere Hälfte der Ammoniakflüssigkeit. Oder man destillirt 2 Theile Schwefelcalcium (durch Glühen von Kalk mit Schwefel erhalten) mit 1 Theil Salmiak und 4 Theilen Wasser. Die farblose Auflösung riecht durchdringend unangenehm nach Ammoniak und Schwefelwasserstoffsäure; Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff ohne Fällung von Schwefel; zersetzt sich in offenen Gefäfsen, die Flüssigkeit wird schnell gelb, und Säuren schlagen nachher Schwefelmilch daraus nieder.

### *Doppelt hydrothionsaures Ammoniak.*

*Synonyme.* Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Wasserstoffsulfid-Schwefelammonium.

**§. 560.** In fester Gestalt erhält man es, wenn man gleiche Raumtheile Schwefelwasserstoffsäure und Ammoniakgas zusammentreten läfst; in aufgelöstem Zustande wird es dargestellt durch vollkommene Sättigung von flüssigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit ist farblos, färbt sich an der Luft gelb, entwickelt mit Säuren doppelt so viel Hydrothionsäure als die vorhergehende Verbindung, wird beim Erwärmen mit Schwefel zerlegt (s. hydrothionigsaures Ammoniak). — Das doppelt hydrothionsaure Ammoniak darf kein freies Ammoniak enthalten; wenn es vollkommen gesättigt ist, so wird Bittersalz davon nicht gefällt, was bei freiem Ammoniak geschieht.

*Erklärung.* Einfach Schwefelcalcium ($Ca + S$) zerlegt sich in der Hitze mit salzsaurem Ammoniak ($Cl_2 + H_2$) ($N_2 + H_6$), in Chlorcalcium ($Cl_2 + Ca$) und in Schwefelwasserstoffsäure ($S + H_2$), welche mit dem Ammoniak sich verbindet zu einfach hydrothionsaurem Ammoniak.

Die *Güte* des flüssigen hydrothionsauren Ammoniaks erkennt man an seinem durchdringenden Geruch (der Ammoniakgeruch darf nicht vorherrschen), es mufs wasserhell oder nur wenig gelblich gefärbt seyn, und sich in gelinder Wärme leicht verflüchtigen.

Man wendet es in der Medicin innerlich an, es verträgt fast keine Säuren, Basen und Salze, ohne Zerlegung, daher es nur mit reinem Wasser verdünnt gegeben werden kann. Ist ein sehr empfindliches Reagens auf alle schweren Metalloxyde, die aus ihren Auflösungen mit den bei der Hydrothionsäure (S. 277) angezeigten Farben durch dasselbe gefällt oder gefärbt werden.

Nach *Berzelius* ist der Salmiak Chlorammonium ($Cl_2 + N_2 H_8$), und diese Verbindung tauscht ihre Bestandtheile mit dem Chlorcalcium, so dafs Chlorcalcium ($Cl_2 + Ca$) und Schwefelammonium ($S + N_2 H_8$) gebildet wird. Sättigt man Ammoniak mit Schwefelwasserstoffsäure vollkommen, so entsteht doppeltschwefelwasserstoffsaures Ammoniak, welches beim Hinzubringen einer gleichen Quantität Ammoniak zu einfach hydrothionsaurem Ammoniak

wird. Nach *Berzelius* verbindet sich in diesem Falle der Wasserstoff der Hydrothionsäure mit dem Ammoniak zu Ammonium, dieses vereinigt sich mit dem Schwefel derselben zu der niedrigsten Schweflungsstufe des Ammoniums, welche mit weiterer Schwefelwasserstoffsäure eine salzartige Verbindung bildet. §. 557.

## *Hydrothionigsaures Ammoniak (Ammoniacum hydrothionosum).*

*Synonyme. Beguin's* flüchtiger Schwefelgeist (Spiritus Sulphuris volatilis *Beguini*), *Boyle's* rauchende Flüssigkeit (Liquor fumans *Boyli*), *flüchtige Schwefelleber* (Hepar Sulphuris volatile), Schwefelammonium im Maximum nach *Berzelius.*

Die Darstellung dieser Verbindung wurde im 17ten Jahrhundert von *Beguin* und *Boyle* angegeben.

§. 561. Das hydrothionsaure Ammoniak nimmt noch eine bedeutende Menge (2, 3 und mehr Atome) Schwefel auf. Man schüttelt das nach §. 559 verfertigte hydrothionsaure Ammoniak so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel, als dieser davon aufgelöst wird, die klare Flüssigkeit wird von dem überschüssigen Schwefel abgegossen. Enthielt die Flüssigkeit doppelt hydrothionsaures Ammoniak, so wird 1 At. Schwefelwasserstoffsäure entwickelt §. 557. — Oder ein Gemenge von 3 Th. gelöschtem Kalk, 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel wird in eine Retorte gegeben, eine 3 Th. Wasser enthaltende Vorlage angepafst und vorsichtig, mit Beachtung der beim kohlensauren Ammoniak angezeigten Cautelen, destillirt, bis beim Glühen der Kapelle nichts mehr übergeht. Besser ist es, eine tubulirte mit einer Woulfischen Röhre versehene Vorlage anzuwenden, wie beim Salmiakgeist (S. 227). Nach der ursprünglichen Vorschrift von *Beguin* wird obigem Gemenge kein Wasser zugesetzt. (Hiebei entwickelt sich anfangs reines Ammoniak, dann hydrothionsaures Ammoniak in Krystallen, welche in der nachfolgenden Flüssigkeit sich lösen und damit die rauchende Verbindung darstellen. Als Rückstand bleibt eine Verbindung von Chlorcalcium, Schwefelcalcium und Gyps. — Es wirkt also erst der Kalk zerlegend auf den Salmiak, und Ammoniak wird frei [s. Aetzammoniakbereitung S. 227], später verbindet sich ein Theil Schwefel mit dem Wasserstoff der Salzsäure des Salmiaks zu Hydrothionsäure, die mit Ammoniak hydrothionsaures Ammoniak bildet, welches mit der nachfolgenden stark schwefelhaltigen Verbindung die rauchende Flüssigkeit darstellt; das Chlor tritt an das Calcium von einem Theil Kalk im Rückstand, dessen Sauerstoff sich mit Schwefel zu Schwefelsäure vereinigt, die mit einem andern Theil Kalk sich zu Gyps verbindet. [Vergl. hierüber noch vorzüglich *Gay-Lussac* in den Annales de chimie T. XL. p. 302, und den Artikel Schwefelkalium.] — Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es ist eine dunkel orangefarbene Flüssigkeit von öliger Consistenz; riecht widerlich nach Hydrothionsäure, nicht so durchdringend als die vorige (§. 559). Die durch Destillation erhaltene raucht gewöhnlich an der Luft, weil das Ammoniak nicht völlig mit Schwefel gesättigt ist; die rauchende Eigenschaft wird ihr durch Zusatz von Schwefel benommen. Der entstehende weifse Rauch wird gebildet durch die rasche Oxydation des hydrothionsauren Ammoniaks zu unterschwefligsaurem Ammoniak. Das nach den beiden letztern Methoden dargestellte Präparat enthält wechselnde Mengen von hydrothionigsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak.

Ihre *Güte* erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Je dunkler orangegelb sie ist, um so besser ist sie; sie mufs sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, Säuren müssen unter Entwickelung von Hydrothionsäure viele Schwefelmich fällen.

Sie wird in der Arzneikunde wie das hydrothionsaure Ammoniak angewendet, es gilt von ihr, was dort erwähnt wurde; auch als Reagens kann sie, jedoch weniger gut wie jenes, verwendet werden.

Die Verbindungen des Ammoniaks mit Hydrothionsäure werden in der chemischen Analyse als sehr wichtige Scheidungsmittel benutzt; die Seite 279 erwähnten Gruppen von Metalloxyden, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt oder nicht gefällt werden, werden zum Theil durch eines der hydrothionsauren Ammoniaksalze niedergeschlagen. Die Metalle zerfallen hinsichtlich ihres Verhaltens zu diesen Verbindungen in mehrere Unterabtheilungen:

I. Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoffsäure und durch hydrothionsaures Ammoniak nicht gefällt werden: die Oxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden.

II. Metalloxyde, welche durch hydrothionsaures Ammoniak als Oxyde gefällt werden: *Thonerde,* Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirkonerde, Titansäure, Chromoxyd, Tantalsäure.

III. Metalloxyde, welche als Schwefelmetalle gefällt werden, und in einem Ueberschufs von hydrothionsaurem Ammoniak nicht löslich sind: *Manganoxyde, Eisenoxyde, Zinkoxyde, Kobaltoxyd, Nickeloxyd,* Uranoxyde, *Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyde, Silberoxyd, Quecksilberoxyde,* Palladiumoxyd, Rhodiumoxyd, Osmiumoxyd.

IV. Oxyde, welche durch einfach oder doppelt hydrothionsaures Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden, und deren Niederschlag Schwefelmetall in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, namentlich von hydrothionigsaurem Ammoniak, löslich ist: arsenige Säure und Arseniksäure, selenige Säure, *Antimonoxyde, Zinnoxyde,* Goldoxyd, Platinoxyde, Iridiumoxyd, Molybdänoxyd, Wolframoxyd, Vanadinoxyde, Telluroxyd.

### *Schwefligsaures Ammoniak.*

1 Vol. schweflige Säure und 2 Vol. Ammoniakgas vereinigen sich im wasserfreien Zustande zu einer gelbrothen, schmierigen Masse, welche nach einiger Zeit rothe sternförmige Krystalle bildet, im Wasser löst es sich leicht, die Auflösung wird farblos, es besteht aus 1 Atom schwefliger Säure und 2 At. Ammoniak, ist aber ein den gewöhnlichen wasserhaltigen Ammoniaksalzen ganz unähnlicher Körper, denn seine wässerige Auflösung zersetzt sich von selbst in schwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak. Aus 4 At. wasserfreiem schwefligsaurem Salz entstehen 2 Atome schwefelsaures und 1 At. unterschwefligsaures Ammoniak.

## *Schwefelsaures Ammoniak (ammoniacum sulphuricum).*

Formel: $SO_3 Am + H_2O$. $SO_3 + N_2H_8O$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Ammoniak | = | 214,47 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,16 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. schwefelsaures Ammoniak | = | 828,11 |
| 1 At. Wasser | = | 112,47 |
| 1 At. krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak | = | 940,59 |

*Synonyme. Glauber's* geheimer Salmiak, Sal Ammouiacum secretum *Glauberi*, schwefelsaures Ammoniumoxyd *Berzelius.*

Diese Verbindung wurde im 17ten Jahrhundert von *Glauber* entdeckt, und als Arzneimittel eingeführt. — Findet sich natürlich als *Mascagnin.*

§. 562. Man bereitet das schwefelsaure Ammoniak durch Zerlegung des Salmiaks oder kohlensauren Ammoniaks mit Schwefelsäure und Krystallisiren der neutralen, durch Erhitzen von Salz- oder Kohlen-Säure befreiten, Verbindung. Es wird bei Bereitung des Salmiaks im Grofsen häufig erhalten, durch Zerlegen des unreinen kohlensauren Ammoniaks mit Schwefelsäure, Gyps, oder Eisenvitriol. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in wasserhellen geraden rhombischen, gewöhnlich unregelmäfsig sechs- und zwölf-seitigen Säulen, mit 2 oder 6 Flächen zugespitzt, die Krystalle sind mit denen des einfach schwefelsauren Kali's isomorph, schmeckt scharf salzig, bitter. — Verwittert in warmer Luft, löst sich in 2 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser. Beim Erhitzen wird es partiell zerlegt in Wasser, Stickgas, Ammoniak und schweflige Säure; zugleich verflüchtigt sich ein Theil Salz unzerlegt. Bildet ein saures Salz $2SO_3 Am + aq.$ — $2SO_3, N_2H_8O$.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angeführten Eigenschaften. — Es wird jetzt kaum mehr in der Arzueikunde gebraucht. Dient aber zur Bereitung des kohlensauren Ammoniaks und Salmiaks.

### *Schwefelsaures Ammoniak, wasserfreies.*

Von *H. Rose* zuerst dargestellt. Durch Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas erhält man ein weifses lockeres Pulver, welches diese Verbindung darstellt; es ist an der Luft unveränderlich, löst sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist in Alkohol unlöslich, mit trocknen alkalischen Basen zusammengerieben entwickelt es kein Ammoniak, dies geschieht sogleich, wenn die Mischung mit Wasser befeuchtet wird. Löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auf; die Auflösung in Wasser gibt mit Strontian- und Kalksalzen keinen *Niederschlag.* Platinchlorid zerlegt es nur theilweise; in allen diesen Erscheinungen weicht es gänzlich von den gewöhnlichen Ammoniaksalzen ab, es enthält 70,03 Schwefelsäure und 29,97 Ammoniak, entsprechend der Formel $SO_3 + Am$ $(N_2H_6)$.

### *Schwefel und Chlor.*

*Chlorschwefel* bildet sich beim Zusammenbringen von trockenem Chlorgas mit Schwefel unter beträchtlicher Erhitzung. Man erhält ihn leicht, wenn Chlorgas in ein Glas strömt, in welchem trockne Schwefelblumen

enthalten sind. Es wird so lange zugeleitet, bis aller Schwefel verschwunden ist. — Man kennt jetzt *halb Chlorschwefel*, eine gelblichbraune Flüssigkeit, aus 2 At. Chlor und 2 At. Schwefel bestehend, und *einfach Chlorschwefel*, eine dunkelgelbe Flüssigkeit, aus 2 At. Chlor und 1 At. Schwefel bestehend. — Beide sind schwerer als Wasser, sehr flüchtig, rauchen an der Luft, röthen nicht Lakmus, riechen erstickend widerlich nach Seekräutern. Werden durch Wasser zerlegt, es bildet sich Salzsäure, schweflige Säure, unterschweflige Säure und mehr oder weniger Schwefel fällt nieder. — Indem nämlich der Chlorschwefel mit Wasser in Berührung kommt, wird dieses zerlegt. Der Wasserstoff tritt an das Chlor, bildet Salzsäure, der Sauerstoff des Wassers an den Schwefel und bildet, zum Theil nach dem Verhältnifs desselben, mehrere Oxydationsstufen.

Neuerlich wurde der Chlorschwefel, in Weingeist gelöst, von *Dercsenyi* als Arzneimittel vorgeschlagen. Er löst in der Wärme eine grofse Menge Schwefel auf, der nach dem Erkalten in schönen, durchscheinenden Krystallen von der Form des natürlichen herauskrystallisirt.

## *Schwefel und Brom.*

*Bromschwefel* bildet sich auf ähnliche Art wie Chlorschwefel beim Zusammenbringen von Brom mit Schwefel. — Man kennt ebenfalls *halb Bromschwefel*, dieser ist eine röthliche ölartige Flüssigkeit, und *einfach Bromschwefel*, eine rothe Flüssigkeit. Beide sind auch schwerer als Wasser, sehr flüchtig, rauchen an der Luft, riechen widerlich, dem Chlorschwefel ähnlich; röthen nicht trockenes Lakmus. Wasser zerlegt beide Verbindungen ebenfalls in der Kälte, jedoch langsam, schneller in der Hitze; es bilden sich analoge Produkte wie bei Chlorschwefel. — Nicht officinell.

## *Schwefel und Iod.*

*Iodschwefel* erhält man beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Schwefel mit 8 Theilen Iod bis zum Schmelzen in einem Medicinglas. — Er ist fest, dem rohen Schwefelantimon ähnlich, in Wasser unauflöslich; durch stärkeres Erhitzen wird er zerlegt. — Die Verbindung erzeugt sich auch bei Bereitung der wässerigen Hydriodsäure, wenn Iod, Hydrothionsäure und Wasser zusammenkommen, indem der sich ausscheidende Schwefel sich mit dem Iod vereinigt. Aus dem Grunde ist es besser, das Iod im gelösten Zustande mit Hydrothionsäure in Berührung zu bringen (Seite 277). — Nach *Biett* ist Iodschwefel ein vorzügliches Mittel gegen hartnäckige Hautausschläge, Lepra, Tartarus, Psoriasis, u. s. w. (Magaz. für Pharm. Bd. 21. S. 82.)

Die Schwefelmetalle sind fest, theils metallglänzend, oft mannichfaltig gefärbt, häufig krystallisirbar. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, verlieren sie entweder keinen oder nur einen Theil, selten allen Schwefel. Die Verbindungen mit schweren Metallen sind in Wasser unlöslich; starke wässerige Säuren entwickeln zum Theil aus ihnen Hydrothionsäure (Seite 266). Sie verwandeln sich zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft in schwefelsaure Salze. Auch beim Erhitzen an der Luft oxydiren sich die Schwefelmetalle, entwickeln entweder schwefligsaures Gas, oder verbrennen zu schwefelsauren Salzen.

## *Selen (Selenium).* Symb. Se.

Atomgew. = 494,58.

Diese, dem Schwefel ähnliche, Substanz wurde 1817 von *Berzelius* entdeckt. — Sie findet sich bis jetzt nur sparsam im Selenkupfer, Eucairit, den Tellurerzen und einigen Schwefelkiesen Schwedens, woraus sie sich beim Verbrennen des Schwefels mit Salpeter, bei der Schwefelsäure-

bereitung, in den Kammern als ein röthlicher Niederschlag in Verbindung mit Schwefel und vielen Metallen absondert. Einige deutsche und ungarische Schwefelkiese enthalten ebenfalls Selen, und vor kurzem fand man es als Selenschwefel und Selenmetall in mehreren Verbindungen: als Selenblei, Selenbleikobalt, Selenbleikupfer, Selenbleiquecksilber. — Der röthliche Niederschlag in den Bleikammern wird mit Königswasser, dann Schwefelsäure, Hydrothionsäure, wieder mit Königswasser, Kali, Salmiak oder schwefligsaurem Ammoniak u. s. w. behandelt und sublimirt; oder man behandelt die selenartigen Produkte mit Chlor und schwefligsaurem Kali. (Das weitere Detail siehe in *Berzelius* Lehrbuch der Chemie, übersetzt von *Wöhler*, und *L. Gmelin's* Handbuch der Chemie.) — Aus Selenschwefel erhält man es auch durch Auflösen desselben in Aetzkali oder kohlensaurem Kali, wobei ein Ueberschufs zu vermeiden ist, und gelindes Erwärmen; das Selen fällt heraus. Oder man mengt den selenhaltigen Schwefel mit dem 8fachen Gewicht Braunstein, und erhitzt in einer Retorte, wo Selen sublimirt. Nach *Brunner* sucht man durch Destillation des Selenschlamms Selenschwefel zu erhalten, löst ihn in kochender Aetzlauge, verdünnt mit 4 — 6 Vol. Wasser, und läfst es an der Luft stehen, wo ziemlich reines Selen in graphytähnlichen Blättchen sich absetzt. Durch Wiederholung dieser Behandlung erhält man es ganz rein. Aus dem Selenblei erhält man es, indem dieses mit Salpeter (oder salpetersaurem Natron) geschmolzen, die gelöste und durch Krystallisation gröfstentheils von fremden Salzen befreite Masse mit Salmiak vermengt und das Gemenge in verschlossenen Gefäfsen erhitzt wird, wo auch Selen sublimirt; *Mitscherlich.* — Bei Bereitung des rauchenden Vitriolöls geht das Selen mit in Verbindung und läfst sich durch Vermischen mit Wasser oder Weingeist davon absondern; *L. Gmelin.* (Der aus der rauchenden Schwefelsäure bei ihrer Verdünnung mit Wasser oder Weingeist oft erscheinende rothe Niederschlag wurde früher für Eisenoxyd gehalten (!?). *Oswald* und *v. Buch* vermutheten aus dem rettigartigen Geruch, der sich beim Verdünnen einer Schwefelsäure entwickelte, einen Selengehalt. *L. Gmelin* erkannte dasselbe zuerst genau in dem Kraslitzer Vitriolöl.)

*Eigenschaften.* Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, spröde; in Masse dunkelbleigrau, metallglänzend, an den Kanten roth durchscheinend; krystallisirt sehr schwierig durch Sublimation, wahrscheinlich in dem Schwefel ähnlichen Formen; im feinzertheilten Zustande stellt es ein rothes Pulver dar. Spec. Gew. 4,3. Geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und flüchtig. *Nichtleiter* der Elektricität. — An der Luft erhitzt, verbreitet es einen durchdringenden rettigartigen Geruch, *Selenoxyd,* welches ein farblosdurchsichtiges nichtsaures Gas ist und aus gleichen Atomen Selen und Sauerstoff besteht. Bildet aber mit mehr Sauerstoff und mit Wasserstoff Säuren, ähnlich dem Schwefel. — Die *selenige Säure* wird durch Behandeln des Selens mit Salpetersäure oder Königswasser erhalten. Sie krystallisirt beim Sublimiren in glänzenden Nadeln von saurem, dann brennendem Geschmack; der Dampf ist gelb, riecht stechend sauer; die selenige Säure ist leicht in Wasser löslich und flüchtig. Besteht aus 1 Atom Selen und 2 Atomen Sauerstoff. Sie hat beträchtliche Affinität zu den Basen; die selenigsauren Salze sind meistens unlöslich in Wasser; schweflige Säure, so wie schwefligsaure Salze, zerlegen die selenige Säure so wie selenigsaure Salze und scheiden Selen ab. — *Selensäure* bildet sich nach *Mitscherlich* beim Zusammenschmelzen von Selen oder irgend einer Verbindung desselben mit Salpeter. Man erhält sie durch Fällen des reinen Salzes mit salpetersaurem Bleioxyd und Zerlegen des selensauren Bleioxyds mit Hydrothionsäure; das Filtrat wird vorsichtig verdampft. Diese Säure ist im wasserhaltenden Zustande tropfbarflüssig, farblos, im concentrirtesten Zustande von 2,625 spec. Gewicht, sehr sauer, ätzend. Bestandtheile: 1 At. Selen und 3 At. Sauerstoff. Bis 224° R. erhitzt, fängt sie an sich in Sauerstoff und selenige Säure zu zersetzen. Salzsäure verwandelt sie in selenige Säure, wobei Chlor frei wird. Sie hat grofse Affinität zum Wasser, erhitzt sich damit wie Vitriolöl; auch zu den Basen zeigt sie sehr

grofse Verwandtschaft, sie löst selbst Gold auf. Die Salze sind mit den schwefelsauren isomorph und zeigen überhaupt viele Aehnlichkeit mit diesen, sie detoniren mit glühender Kohle und unterscheiden sich hierdurch von den schwefelsauren. Schweflige Säure und Hydrothionsäure wirkt nicht zerlegend auf Selensäure und ihre Verbindungen. (Vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. 9. S. 623.) — Die *Hydroselensäure* erhält man, ähnlich der Hydrothionsäure, aus Selenmetallen mit wässerigen Säuren. Ein farbloses Gas, riecht der Hydrothionsäure ähnlich, dann erregt sie eine stechend schmerzhafte Empfindung in den damit in Berührung gekommenen Theilen, Entzündung der Augen, Husten u. s. w. (Ein geringer Gehalt von diesem Gas scheint die Schädlichkeit der Hydrothionsäure zu erhöhen.) Besteht aus gleichen At. Selen und Wasserstoff. Vom Wasser wird das Gas reichlich absorbirt. Die wässerige Säure wird beim Luftzutritt bald zerlegt, es scheidet sich Selen ab. Sie schlägt alle neutralen Metalle aus ihren Auflösungen, ähnlich der Hydrothionsäure, als Selenmetalle nieder, die Farbe dieser Niederschläge ist schwarz oder dunkelbraun, nur die von Zink, Mangan und Cerium sind fleischroth. — Mit Chlor verbindet sich das Selen ebenfalls leicht, die Produkte sind dem Chlorschwefel zum Theil ähnlich, so wie die übrigen Selenverbindungen den analogen Schwefelverbindungen ähnlich sind. — Bis jetzt ist nichts von Selen officinell, und es wird hier nur als ein nicht selten vorkommender Bestandtheil des *rauchenden* Vitriolöls, wohl auch des Schwefels, erwähnt.

## *Tellur.* Symb. Te.

Atomgew. = 801,76.

Ein zuerst von *v. Reichenstein* 1782, von *Klaproth* 1798 genauer erforschter Stoff, der allgemein für ein Metall gehalten wird, sich aber in seinen Eigenschaften dem Schwefel und Selen so sehr anschliefst, dafs er hier mit abgehandelt werden mufs. — Es findet sich sehr selten im Mineralreich, als gediegen Tellur, Schrifttellur, Tellurblei, in gröfseren Mengen als Tellurwismuth u. s. w. — Nach *Berzelius* erhält man es aus Tellurwismuth, wenn das Erz mit seinem gleichen Gewicht kohlensauren Natron und Oel gemengt und geglüht wird. Die geglühte Masse gibt beim Auslaugen Tellurkalium, welches sich an der Luft zersetzt, indem sich das Kalium oxydirt, und das Tellur niederfällt, durch Destillation wird es ganz rein erhalten. — Man erhält es aus dem Telluroxyd durch Reduction desselben mit Kohle oder Oel in einem Destillirapparat, das sich reducirende Tellur sublimirt zum Theil auf. — Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, silberweifs, metallglänzend, nach *Magnus* von 6,1379, nach *Berzelius* von 6,2324 — 6,2578 spec. Gewicht, blättrigem Gefüge, krystallisirt in Rhomboedern; spröde und leicht zu pulvern, leitet Elektricität schwach (ist vielleicht im reinsten Zustande Isolator?), ziemlich leicht schmelzbar und flüchtig. Mit Sauerstoff bildet es 2 Säuren: *tellurige* und *Tellursäure;* die erstere besteht aus 1 At. Te = 801,76 und 2 At. Sauerstoff = 200, die Tellursäure enthält 3 At. Sauerstoff. Die tellurige Säure, früher Telluroxyd genannt, besitzt je nach ihrer Darstellung ungleiche Eigenschaften. Löst man Tellur in Salpetersäure auf und setzt Wasser zu, so schlägt sich tellurige Säure nieder, welche trocken ein weifses körniges wasserfreies Pulver darstellt, was unlöslich in Säuren und Wasser ist und Lakmus kaum röthet. Mit Alkalien gekocht oder geschmolzen, erhält man auflösliche Verbindungen, aus denen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur die tellurige Säure fällen. Die so erhaltene tellurige Säure ist wasserhaltig, hat aber die nämliche Zusammensetzung wie die vorige, sie löst sich aber in Säuren und in Wasser, zersetzt die kohlensauren Salze; auf 32° R. erhitzt, wird sie zu der andern Modification: *Tellursäure.* Tellurige Säure mit Salpeter geschmolzen gibt tellursaures Kali, man erhält das nämliche Salz, wenn tellurigsaures Kali mit Kalihydrat vermischt und in die Auflösung Chlorgas eingeleitet wird. Durch Präcipitation der neutralen Auflösung mit einem Baryt-

salz erhält man tellursauren Baryt, aus dem durch verdünnte Schwefelsäure die Tellursäure abgeschieden wird. Die concentrirte Auflösung gibt flache 6seitige Säulen, welche 3 At. Wasser enthalten ($TeO_3 + 3aq$), bei 80° R. verliert die Säure 2 At. Wasser, bei stärkerer Hitze den Rest und es bleibt wasserfreie Tellursäure als citrongelbes Pulver. Die wasserhaltige Tellursäure ist leicht löslich, eine Eigenschaft, die der wasserfreien fehlt. Beim Glühen gibt sie Sauerstoff ab und verwandelt sich in tellurige Säure. — Mit Wasserstoff bildet das Tellur *Tellurwasserstoff* oder *Hydrotellursäure*, ein farbloses Gas, der Hydrothionsäure ähnlich, mit der es überhaupt viele Analogie hat; riecht fast eben so, besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Wasserstoff; schlägt Metalle aus ihren Auflösungen als Tellurmetalle von dunkler Farbe nieder. Verbindet sich mit Wasser, die Lösung färbt sich schnell an der Luft dunkel, und setzt Tellur ab, bildet mit Alkalien *wässerige Tellurmetalle*, die den Schwefel- und Selen-Metallen ähnlich sind. — Das braune Pulver, welches man am — Pol der galvanischen Säule erhält, wenn Tellur als Leiter dient, und das man früher für *festes Wasserstofftellur* hielt, ist nach *Magnus* neuern Versuchen nur feinzertheiltes Tellur. — Gegen die übrigen abgehandelten Stoffe verhält sich das Tellur den analogen Schwefel- und Selen-Verbindungen ähnlich. — Auch von Tellur ist nichts officinell.

## VIII. *Phosphor (Phosphorus).* Symb. P.

Atomgew. = 196,14.

*Synonyme.* Kunkel'scher oder Brandt'scher Phosphor, Harnphosphor. (Andere Substanzen, welche durch starkes Licht selbstleuchtend werden, nennt man auch Phosphoren [Lichtträger], siehe S. 102. Diese gehören nicht hierher.)

Der Phosphor wurde 1669 von *Brandt* im Harn entdeckt, bald darauf entdeckte ihn *Kunkel* aufs neue. *Marggraf* und *Scheele* lehrten zuerst eine vortheilhafte Bereituugsart desselben.

Der Phosphor kommt ziemlich häufig, meistens mit Sauerstoff verbunden als Phosphorsäure vor. Er ist im anorganischen und organischen, vorzüglich im Thierreich, in den Knochen, dem Harn u. s. w. häufig vorhanden. Er mufs aus seiner Verbindung mit Sauerstoff durch desoxydirende Substanzen getrennt werden.

§. 562. Man bereitet den Phosphor, indem saurer phosphorsaurer Kalk (Seite 295) zur starken Syrupsdicke verdampft, mit 1/5 — 1/4 frischgeglühtem Kohlenpulver vermengt, alles durch ferneres Verdunsten zur völligen Trockne gebracht, und bis zum Glühen in einem Tiegel erhitzt wird; mit dem Gemenge füllt man eine irdene oder steinzeugene beschlagene Retorte halb an (eine Retorte von Gufseisen [nicht Stabeisen] möchte vortheilhafter seyn, *Geiger*), welche in einen gut ziehenden Windofen gelegt, mit einer tubulirten Vorlage luftdicht verbunden wird. Die Vorlage wird soweit mit Wasser gefüllt, dafs der Hals der Retorte den Spiegel erreicht; in den Tubulus kittet man eine pneumatische Röhre, welche unter Wasser geleitet wird. Oder man kittet ein knieförmig gebogenes weites kupfernes Rohr an den Hals der Retorte, dessen abwärts gehendes Ende in eine zum Theil mit Wasser gefüllte weithalsige

Flasche nur um eine Linie unter den Wasserspiegel taucht; die verschlossene Flasche enthält oben zur Seite eine feine Röhre, durch welche die Gasarten entweichen. Es wird anfangs einige Stunden mäfsiges Feuer gegeben, dann wird die Retorte bis zum starken Rothglühen erhitzt und so lange, zuletzt bis zum Weifsglühen der Retorte, fortgefeuert, als noch etwas Flüchtiges übergeht. Der Phosphor erscheint in leuchtenden Dämpfen und Tropfen, welche sich zum Theil als eine Rinde auf dem Wasser, gröfstentheils aber unter dem Wasser sammeln, zugleich erzeugt sich kohlensaures Gas und eine brennbare Gasart (Kohlenoxyd- und Phosphorwasserstoffgas), welche sich zum Theil in Berührung mit der Luft von selbst entzündet. — Nach vollkommenem Erkalten wird der Apparat auseinander genommen. (Oefters befindet sich noch etwas Phosphor im Retortenhals, welcher sich leicht beim Luftzutritt entzündet, man taucht in diesem Fall den Hals in Wasser und kratzt den Phosphor vorsichtig heraus.) Der Phosphor wird unter heifsem Wasser geschmolzen und in Trichter mit langen dünnen Röhren, welche in heifsem Wasser stehen, ausgegossen, nach dem Erkalten herausgestofsen, und unter Wasser aufbewahrt.

Man kann auch Phosphor durch Zerlegung des phosphorsauren Bleioxyds bereiten; dasselbe wird mit ¼ Kohlenpulver gemengt, und auf die angeführte Art destillirt. — Den Phosphor durch Zerlegung des phosphorsauren Quecksilberoxyds mit Kohle zu bereiten, fand ich nicht vortheilhaft, das Ueberdestillirte war zum Theil noch Phosphorquecksilber (*Geiger*).

Nach *Wöhler* läfst sich auch Phosphor erhalten, wenn ein Gemenge von 1 Theil Knochenkohle, ½ Theil feinem Quarzsand und etwas Kohle, in verschlossenen Gefäfsen einer starken Weifsglühhitze ausgesetzt wird. (*Poggendorff's* Annalen Bd. XVII. S. 178.)

Der Phosphor erscheint bei seiner Bereitung häufig noch unrein. Man reinigt ihn durch wiederholtes Schmelzen unter Wasser, oder drückt ihn unter warmem Wasser durch dichte Leinwand oder Gemsenleder, wobei aber viele Vorsicht nöthig ist, damit nichts an den Händen kleben bleibt, welches sich beim Herausziehen aus dem Wasser entzünden und einen gefährlich beschädigen kann. Auch reinigt man ihn durch nochmalige Destillation in einer gläsernen Retorte, deren Hals in eine Vorlage mit Wasser taucht. Die schwarze oder braunrothe Farbe läfst sich auch leicht nehmen, wenn man den Phosphor mit etwas verdünnter Salpetersäure kocht; die dabei erhaltene Säure kann als reine Phosphorsäure benutzt werden. Auch durch Schmelzen desselben in erwärmtem Salmiakgeist oder in verdünnter Kalilauge, dann in erwärmtem Weingeist verliert er die rothe Farbe und wird durchsichtig.

*Erklärung.* Die Phosphorsäure besteht aus Phosphor und Sauerstoff, kommt sie in der Glühhitze mit Kohle in Berührung, so entzieht diese der Phosphorsäure den Sauerstoff, bildet Kohlenoxyd, zum Theil auch Kohlensäure, welche als Gas entweichen; der in der Hitze flüchtige Phosphor destillirt über und sammelt sich in der Vorlage. Reine Phosphorsäure gibt mit Kohle keinen Phosphor, sondern sie destillirt vor der Temperatur über, in welcher sie zersetzbar ist, aus diesem Grunde mufs saurer phosphorsaurer Kalk genommen werden, der beim Glühen keine Phosphorsäure fahren läfst, die Zersetzung erstreckt sich nur auf die Hälfte der darin enthaltenen Phosphorsäure. Das dabei erzeugt werdende Phosphorwasserstoffgas rührt zum Theil von dem in der Phosphorsäure vorhandenen Wasser her, welches von der Kohle ebenfalls zum Theil zerlegt wird, der

Wasserstoff geht mit dem reducirten Phosphor in Verbindung, desgleichen verbindet sich ein Theil Phosphor mit dem in der Holzkohle vorhandenen Wasserstoff zu Phosphorwasserstoffgas. Aus dem Grunde mufs durch gelindes Glühen anfangs alles Wasser möglichst entfernt, auch nur *frisch geglühte* Pflanzenkohle angewendet werden, weil diese weniger Wasserstoff enthält, und man darf nicht viel mehr Kohle nehmen, als zur Zerlegung des Phosphors nöthig ist.

§. 563. Der Phosphor zeichnet sich durch folgende *Eigenschaften* aus: Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, von der Härte und Zähigkeit des Wachses, farblos, durchsichtig, von Fettglanz; krystallisirt aus seiner Lösung in Oelen, zum Theil in Nadeln und Blättchen, besonders aus seiner Lösung in Steinöl, aus Schwefelkohlenstoff, aus Chlorphosphor, so wie aus seiner Verbindung mit Schwefel (S. 302), auch beim langsamen Erstarren grofser Massen (im Innern) in regelmäfsigen Octaedern und Rautendodecaedern. Spec. Gew. 1,77. Bei 36° R. schmelzbar. Läfst man geschmolzenen Phosphor in (besonders säurehaltendem) Wasser langsam erkalten, so bleibt er öfter noch bei 12° R. und in geringerer Wärme flüssig. Beim Berühren desselben mit einem festen Körper (Eisendraht u. s. w.) erstarrt er plötzlich. (Schüttelt man ihn im geschmolzenen Zustande mit Wasser, besser Weingeist, in einem verschlossenen Gefäfse bis zum Erkalten, so wird er in einen feinen Staub verwandelt, welcher zum pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch dient.) Bei 240° R. siedet er und destillirt in verschlossenen Gefäfsen vollständig in farblosen Dämpfen über. In atmosphär. Luft, in Stickgas, Kohlensäure und andern Gasarten verdampft er schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet bei Gegenwart von etwas sauerstoffhaltiger Luft weifse, im Dunkeln leuchtende, knoblauchartig riechende Dämpfe (phosphatige Säure). (An sich ist der Phosphor geruchlos; die sich entwickelnden Dämpfe [phosphorige Säure, S. 293] verbreiten aber einen knoblauchartigen Geruch. Eben so empfindet man keinen Geschmack, wenn man Phosphor in Substanz mit der Zunge berührt, in gelöstem Zustande schmeckt er aber widerlich scharf.) Er wirkt innerlich genommen giftig, ist höchst brennbar; unlöslich in Wasser; löslich in Weingeist, Aether und Oelen.

Am Lichte wird der Phosphor augenblicklich gelb, nach längerer Zeit verwandelt er sich in eine braunrothe Substanz, welche etwas leichter als Phosphor und weniger brennbar ist. Diese Umwandlung geschieht im luftleeren Raume, so wie in allen Gasarten, welche den Phosphor nicht verändern, selbst unter Wasser. Ihre Natur ist noch nicht erforscht. Dieser Substanz und dem unten zu erwähnenden rothen Phosphoroxyd verdankt der frisch bereitete Phosphor seine rothe Farbe; auch wird aus dem Grunde der Phosphor, wenn man ihn anzündet, braunroth. — Wird geschmolzener Phosphor rasch erkältet, so wird er zuweilen ganz schwarz, durch Umschmelzen und langsames Erkälten erhält er wieder seine gelbliche Farbe; *Thenard.* Meistens enthält der käufliche Phosphor Schwefel und Arsenik, (zuweilen auch Blei, Kupfer, Eisen, Wismuth, Antimon und Kohle), der erstere rührt von schwefelsaurem Kalk her, der dem sauren phosphorsauren Kalk beigemischt war, das letztere von der zur Zersetzung der Knochen angewendeten Schwefelsäure, die selten arsenikfrei ist. Die Auflösung des Phosphors in verdünnter Salpetersäure gibt mit Barytsalzen einen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von Salpetersäure löslich seyn mufs. Bleibt ein in dieser Säure unlöslicher Rückstand, so ist dieser

schwefelsaurer Baryt. Wird die Auflösung in verdünnter Salpetersäure abgedampft, bis zu Entfernung der Salpetersäure, so scheidet sich bei weiterem Erhitzen ein schwarzes Pulver ab, wenn der Phosphor Arsenik enthält. Man entdeckt auch den Arsenik, wenn er in Phosphorsäure verwandelt und die salpetersäurefreie Auflösung derselben mit Hydrothionsäure gesättigt und wohl verschlossen einige Tage, am besten bei gelinder Wärme, stehen gelassen wird; die darin enthaltene arsenige Säure oder Arsenikssäure wird in diesem Fall als Schwefelarsenik niedergeschlagen.

*Medicinische Anwendung.* Der Phosphor wird äufserlich in Fetten oder ätherischen Oelen, auch Aether gelöst angewendet, auch innerlich in Emulsionen, Conserven und in Aether gelöst als Tropfen.

Wird Phosphor lange unter Wasser aufbewahrt, so überzieht er sich mit einer weifsen Rinde, welche nach *Pelouze Phosphorhydrat*, nach *H. Rose* aber nur feinzertheilter Phosphor ist. Diese Rinde entsteht nicht, wenn das Wasser gekocht und das Gefäfs hermetisch verschlossen ist, wahrscheinlich ist sie das Hydrat eines Phosphoroxyds; *Cagniard de la Tour*. (Vergl. Annalen d. Pharm. Bd. 3. S. 56. und *Poggendorffs* Annalen Bd. 27. S. 563.)

## *Phosphor und Sauerstoff.*

§. 564. Der Phosphor verbindet sich überaus leicht mit Sauerstoff, die langsame Verbrennung findet schon unter 0° in atmosphärischer Luft Statt. Er raucht, wie §. 563 erwähnt, bei Tage und leuchtet im Finstern. (Schwefelwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, Alkohol- und Aether-Dampf und der Dampf von ätherischen Oelen, der atmosphärischen Luft selbst nur in geringer Menge beigemengt, vernichten das Leuchten; *Graham*. — Magazin f. Pharm. Bd. 30. S. 276.) Bei 60° R. entzündet er sich an freier Luft (läfst sich darum leicht durch Reiben und Druck entzünden), und brennt mit heller gelbweifser Flamme, in Sauerstoffgas mit blendend weifsem Lichte. Die rasche Verbrennung wird zuweilen bei niederer Temperatur durch die langsame eingeleitet; kleine Scheibchen Phosphor, in Papier gewickelt oder auf Baumwolle gelegt, schmelzen, indem die durch seine langsame Verbrennung entwickelte Wärme gewissermafsen zusammengehalten wird, bald bei gewöhnlicher Temperatur, und entzünden sich häufig. Durch die langsame Verbrennung wird oft hinreichend Wärme entwickelt, welche die rasche bewirkt; daher mufs man bei Versuchen mit Phosphor sehr vorsichtig seyn. Auch entzündet sich der Phosphor, wenn man ein Stückchen mit Harz oder Schwefel bestreut, unter die Luftpumpe bringt und rasch exantlirt; ähnlich wirken viele andere pulverige oder feinzertheilte Substanzen, wie Kohle, Platinschwamm, mehrere andere Metalle, Oxyde und Salze; Lampenrufs und Thierkohle bewirken die Entzündung des Phosphors schon bei gewöhnlicher Temperatur. Phosphor mit chlorsaurem Kali in Papier gewickelt, entzündet sich durch Schlag, Stofs mit einem heftigen Knall. (Vergl. *Bache* in Poggendorffs Annalen Bd. XXIII. S. 151.) Die Bereitung der *Phosphorfeuerzeuge* gibt ebenfalls ein Beispiel von sehr leichter Entzündlichkeit des Phosphors. Man bereitet sie, indem einige trockene Phosphorstangen in ein kleines etwas hohes Cylinderglas mit enger Oeffnung gebracht werden. Das Glas wird im Sandbad etwas erhitzt, und einige Minuten Luft durch ein Löthrohr in die Oeffnung geblasen, bis die Wandungen des Glases dicht mit rother Phosphorsubstanz bedeckt sind, worauf man bis zum Erkalten mit einem Glasstab umrührt und dann das Glas verstopft. Der Phosphor brennt und verwandelt sich hier zum Theil in Phosphoroxyd und phosphorige Säure, welche mit feinzertheiltem Phosphor gemengt sind. Stöfst man mit einem Schwefelhölzchen etwas ab, so entzündet sich dieses beim Herausnehmen an der Luft, indem der Phosphor, durch diese Substanzen sehr

fein zertheilt und aufgelockert, der Luft viele Oberfläche darbietet und so schnell das rasche Verbrennen eingeleitet wird. Die Flaschen müssen wohl verstopft bleiben. Zu den gewöhnlichen Reibfeuerzeugen, Reibzunder, wird Phosphor in einem dicken Gummischleim bis zum Schmelzen erwärmt, und in einem Mörser bis zum Verschwinden aller sichtbaren Phosphortheilchen gemischt, sodann dieser Masse eine gewisse Menge feingepulvertes chlorsaures Kali und Salpeter zugesetzt, und Schwefelhölzer hineingetaucht. Da jedes Phosphortheilchen mit Gummi überzogen ist, so wird seine Verbrennung verhindert, beim Reiben entzündet sich der Phosphor in der Masse selbst in dem Sauerstoff des chlorsauren Kali's oder Salpeters. — Ueber leichtentzündliche Gemenge zu Phosphorfeuerzeugen siehe auch *Benedix* in *Schweigger-Seidels* Journ. Bd. 60. S. 129.

Man kennt 4 Oxydationsstufen des Phosphors: Das *rothe Phosphoroxyd*, die *unterphosphorige-*, die *phosphorige-*, die *Unterphosphor-?* und die *Phosphor-Säure*; von denen nur die letzte officinell ist.

Ueber Bildung des *rothen Phosphoroxyds* s. o. — Man erhält es, indem Phosphor unter kochendem Wasser geschmolzen und Sauerstoffgas zugeleitet wird, bis der Phosphor verbrannt ist; auch beim Erhitzen von Iodsäure, Ueberiodsäure mit Phosphor, *Bengiefser*. — *Eigenschaften:* Zinnoberrothe Flocken, die geschmack- und geruchlos sind; schwerer als Wasser, sehr schwer schmelzbar; unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether und Oelen. Es leuchtet nicht im Dunkeln, in starker Hitze wird es in Phosphor und Phosphorsäure zerlegt; unter Luftzutritt entzündet es sich nur nahe der Rothglühhitze. Salpetrige und Salpeter-Säure greifen es aber heftig bis zur Entzündung an und bilden Phosphorsäure; auch in Chlorgas entzündet es sich rasch; mit chlorsaurem Kali (weniger leicht mit Salpeter) in Berührung gebracht, verpufft es schon in der Kälte sehr heftig, Schwefel und organische Körper wirken wenig auf die Substanz. — *Bestandtheile:* 3 At. Phosphor, 1 At. Sauerstoff; *Pelouze*.

## *Unter-* oder *hypophosphorige Säure (acidum hypophosphorosum).*

Diese Säure wurde von *Dulong* entdeckt und von *H. Rose* genauer untersucht. — Sie bildet sich bei der Zersetzung einiger Phosphoralkalimetalle durch Wasser. Man erhält sie nach *Rose* im wasserhaltigen Zustande durch Zerlegen des unterphosphorigsauren Baryts mit Schwefelsäure, Digeriren des Filtrats mit Bleioxyd, Hindurchleiten von Hydrothionsäure durch die Lösung des unterphosphorigsauren Bleioxyds und Verdampfen des Filtrats, als eine syrupdicke Flüssigkeit von beifsend scharfsaurem Geschmack. Beim Erhitzen entwickelt sie Phosphorwasserstoffgas, und Phosphorsäure bleibt. Besteht aus 2 At. Phosphor = 392,28 und 1 At. Sauerstoff = 100, hat also die Zahl 492,28. — Sie bildet mit Basen leicht lösliche, meistens krystallisirbare, zum Theil zerfliefsliche Salze. Beim Erhitzen an der Luft brennen sie und hinterlassen phosphorsaure Salze. (Ueber die Bereitung der unterphosphorigen Säure und vieler unterphosphorigsauren Salze, so wie deren Eigenschaften vergl. besonders *H. Rose* in *Poggendorffs* Annalen Bd. 9. S. 361 und Bd. 12. S. 77, ferner Mag. f. Pharm. Bd. 20. S. 327 u. Bd. 24. S. 341.)

## *Phosphorige Säure (acidum phosphorosum).*

Ebenfalls von *Dulong* genauer untersucht. — Bildet sich beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors, beim Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure, oder Zerlegen des Chlorphosphors im Minimum durch Wasser (vergl. auch Mag. f. Pharm. Bd. 24. S. 49); stellt im wasserleeren Zustande ein weifses voluminöses flüchtiges Pulver dar, welches einen knoblauchartigen Geruch und stechendsauren Geschmack hat. Ihre con-

centrirte Auflösung erstarrt nach einiger Zeit zu durchsichtigen, wasserhaltigen Blättern und Säulen, welche 3 Atome Wasser enthalten. Röthet Lakmus, zieht Feuchtigkeit und Sauerstoff aus der Luft an, sich nach und nach in Phosphorsäure umwandelnd. Beim Erhitzen verhält sich das Hydrat der vorhergehenden Säure analog. 4 At. phosphorige Säure = 8 P + 12 O zerlegen sich mit 3 At. Wasser 3 $H_2$ + 3 O und geben damit 2 At. Phosphorwasserstoff 2 P + 6 H und 3 At. Phosphorsäure 3 ($P_2$ + 5 O). Besteht aus 2 Atomen Phosphor und 3 Atomen Sauerstoff, hat also die Zahl 692,28. — Mit Basen bildet sie die phosphorigsauren Salze, die ebenfalls verbrennlich sind. Die beiden phosphorigen Säuren sind mächtige Reductionsmittel von vielen Metalloxydsalzen. 1 At. phosphorige Säure bedarf zu ihrer Neutralisation 2 At. Metalloxyd.

## *Unterphosphorsäure, phosphätige Säure (acidum hypophosphoricum).*

Durch Oxydiren des reinen Phosphors erhält man die *reine Säure.* Der Phosphor wird der langsamen Verbrennung ausgesetzt, indem Phosphorstangen in offenen Glasröhren in einen Glastrichter gelegt werden, welcher auf einer Schale ruht, die die erzeugte Säure aufnimmt. Den Apparat bedeckt man mit einer Glasglocke so, dafs noch Luft zutreten kann, und stellt ihn in den Keller. Der Phosphor verwandelt sich langsam in Unterphosphorsäure, welche Wasser anzieht, und in das untergesetzte Gefafs abfliefst, ist nur im wasserhaltenden Zustande bekannt. Möglichst concentrirt stellt sie eine dicke, klebrige, syrupartige Flüssigkeit dar, von schwach knoblanchartigem Geruch und sehr saurem Geschmack; beim ferneren Erhitzen entwickelt sie Phosphorwasserstoffgas, welches verbrennt, und es bleibt Phosphorsäure zurück. Enthält auf 2 At. Phosphorsäure 1 At. phosphorige Säure. Ist ein Gemische von phosphoriger Säure und Phosphorsäure, denn sie zerfällt bei ihrer Verbindung mit Basen in beide Säuren.

## *Phosphorsäure (acidum phosphoricum).* Formel: $P_2$ $O_5$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Phosphor | = 892,28 |
| 5 At. Sauerstoff | = 500,00 |
| 1 At. Phosphorsäure | = 892,28 |

*Synonyme.* Knochensäure.

Die Eigenthümlichkeit der Phosphorsäure that *Marggraf* 1740 zuerst dar. *Gahn* fand sie 1769 in den Knochen, woraus sie *Scheele* zuerst darstellen lehrte.

Die Phosphorsäure kommt am häufigsten im Thierreich vor, im Harn und fast in allen übrigen festen und flüssigen thierischen Theilen ist sie enthalten, an Kalk gebunden macht sie die Hauptmasse der Knochen aus. Unter den Pflanzen enthalten die Getreidearten vorzugsweise Phosphorsäure. Im Mineralreich ist sie seltner vorkommend. Sie kommt fast immer an Basen gebunden vor.

Sie bildet sich beim raschen Verbrennen des Phosphors oder durch Oxydation desselben mit Salpetersäure u. s. w.

§. 565. Die reine wasserleere Phosphorsäure erhält man, wenn trockener reiner Phosphor in einer mit Quecksilber gesperrten, mit trockener atmosphärischer Luft oder Sauerstoff-

gas gefüllten Glasglocke verbrannt wird. Es bilden sich weifse Flocken, die sich an das Glas anlegen. Diese sind etwas schwer schmelzbar, ziemlich feuerbeständig, geruchlos, von sehr saurem Geschmack, nicht ätzend.

Die Phosphorsäure läfst sich durch Elektricität, in der Hitze durch mehrere Metalle und Kohle, zerlegen (s. a. Phosphorbereitung S. 289).

### *Phosphorsäure und Wasser.*

§. 566. Die trockene Phosphorsäure zieht mit Begierde unter Erwärmung Wasser aus der Luft an und bildet damit das Hydrat, welches officinell ist.

Die wasserhaltende Phosphorsäure bereitet man entweder durch Oxydiren des Phosphors, oder indem man die Säure von ihren Basen trennt. — Man erhitzt Unterphosphorsäure und setzt so lange Salpetersäure zu, bis keine rothen Dämpfe mehr entstehen, und sie nicht mehr knoblauchartig riecht; indem die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an die phosphorige Säure abgibt, wird diese in Phosphorsäure verwandelt. — Oder man erhitzt verdünnte Salpetersäure (1 Theil Säure von 1,25 und 4 Wasser) in einem geräumigen Glase, und wirft kleine Phosphorstücke zu, so lange sich diese darin auflösen. Dabei mufs behutsam verfahren werden, damit durch zu starke Reaction der Stoffe kein Uebersteigen oder Entzündung entsteht, daher die Salpetersäure *verdünnt* angewendet werden mufs; ist die Säure ziemlich verdünnt, so kann auch die ganze zu oxydirende Menge Phosphor auf einmal zugesetzt, nur müssen geräumige Gefäfse genommen werden. Die auf die eine oder andere Art erhaltene Phosphorsäure wird bis zur starken Syrupconsistenz verdampft, bis zur Entfernung aller Salpetersäure. Beim Abdampfen der aus Phosphor und verdünnter Salpetersäure bereiteten scheidet sich gewöhnlich bei Syrupconsistenz ein schwarzes Pulver (Arsenik) ab, das man durch Verdünnen mit Wasser und Filtriren von der Flüssigkeit sorgfältig trennen mufs.

Aus Knochen bereitet man die unreine, Bittererde enthaltende, Phosphorsäure, indem 10 Theile gepulverte weifsgebrannte Knochen (Knochenasche) mit 30—40 Theilen Wasser in einem geräumigen steinernen oder bleiernen Gefäfse angerührt und unter fleifsigem Rühren 9 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht zugesetzt werden; nach 12—24 Stunden werden noch 50—60 Theile Wasser zugesetzt und die Masse unter fleifsigem Rühren 24—48 Stunden digerirt oder einige Zeit gekocht. (Auch *ganze* weifsgebrannte Knochen können genommen werden; die Zerlegung geschieht bei der Digestion in gelinder Wärme vollständig, und man erkennt auch hier die Zerlegung leicht daran, dafs keine ganzen Knochenstücke mehr vorhanden sind.) Man läfst das Flüssige durch genäfste Leinwand laufen, prefst den Rückstand scharf aus, versetzt ihn noch einige Mal mit Wasser, welches durch

Pressen geschieden wird, bis er geschmacklos ist (das Aussüfsen könnte in einem von den S. 133 ff. erwähnten Filtrirapparaten geschehen), dampft das Flüssige in einem kupfernen Kessel zur Syprupsdicke ab, und setzt nun aufs neue tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu, als noch Gyps niedergeschlagen wird: das Ganze gesteht zu einem weifsen Brei, welcher mit Wasser verdünnt, durch Leinwand filtrirt, ausgeprefst und gewaschen wird. Das Flüssige wird aufs neue concentrirt, bei Syrupconsistenz vermittelst Zusatz von Schwefelsäure geprüft, ob noch Gyps niedergeschlagen wird; bei diesem Abdampfen scheidet sich eine Portion saurer phosphorsaurer Bittererde in klaren farblosen Säulen ab, welche man durch Filtration von der Flüssigkeit nicht trennen kann. Will man die Säure ganz rein haben, so mufs sie in starkem Weingeist in der Kälte gelöst und so lange stehen gelassen werden, als sich noch Krystalle von phosphorsaurer Bittererde bilden. Der Weingeist wird sodann abdestillirt, und die Phosphorsäure in Porcellangefäfsen zum schwachen Syrup eingedampft. (Diese Säure ist frei von Kalk und Bittererde, enthält aber noch Schwefelsäure, welche durch Glühen in bedeckten Platintiegeln entfernt wird, sie enthält ferner Phosphorweinsäure, welche ebenfalls beim Glühen zerstört wird, wobei die Säure sich schwarz färbt. Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure entfärbt die Säure beim Erhitzen vollkommen.) War der angewandte Phosphor oder Schwefelsäure arsenikhaltig, so enthält die Phosphorsäure arsenige oder Arsensäure. Durch Sättigen der verdünnten Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas wird der Arsen als Schwefelarsen abgeschieden; man kann diese schädliche Verunreinigung auch entfernen, wenn man die Phosphorsäure mit phosphoriger Säure oder mit Unterphosphorsäure (S. 293 und S. 394) vermischt, und bis zur Zerlegung der letzteren abdampft.

*Erklärung.* Aus den beschriebenen Eigenschaften des Phosphors erhellt seine nahe Verwandtschaft zum Sauerstoff, er entzieht bei gewöhnlicher Temperatur diesen der Luft und verwandelt sich in Säure, der Phosphor sättigt sich aber beim langsamen Verbrennen nicht vollständig mit Sauerstoff (bildet Unterphosphorsäure); man setzt darum noch Salpetersäure zu; diese aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Säure tritt einen Theil ihres Sauerstoffs leicht an oxydable Körper ab, der Phosphor oxydirt sich vollständig. — Eben so wird die Salpetersäure im erhitzten Zustande durch Phosphor zerlegt; es bildet sich Phosphorsäure und phosphorige Säure, Stickoxyd (S. 218) entweicht, welches an der Luft rothe Dämpfe (Untersalpetersäure S. 219) bildet. Bei dem Abdampfen bis zur Syrupconsistenz zerlegt sich die phosphorige Säure, theils auf Kosten der noch vorhandenen freien Salpetersäure, theils für sich in Phosphorwasserstoffgas, welches entweicht, und in Phosphorsäure. Enthält der angewandte Phosphor Arsen, so entsteht neben Phosphorsäure auch arsenige Säure und Arsensäure, welche letztere beide von der phosphorigen Säure zu Arsen reducirt werden, der sich niederschlägt.

Die weifsgebrannten Knochen bestehen aus phosphorsaurem Kalk mit etwas kohlensaurem, sie enthalten phosphorsaure Bittererde, zum Theil auch

Spuren von Fluorcalcium; kommt Wasser und Schwefelsäure hinzu, so verbindet sich diese mit dem Kalk zu Gyps, die Phosphorsäure tritt (bei dem Verhältnifs von 9 Schwefelsäure zu 10 Knochenasche), in Verbindung mit etwas phosphorsaurem Kalk, an das Wasser, und die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen (aus dem Grunde müssen geräumige Gefäfse genommen werden). Es entsteht in diesem Fall saurer phosphorsaurer Kalk, welcher bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure vollkommen in Gyps und Phosphorsäure zerlegt wird. Phosphorsaure Bittererde ist in Weingeist unlöslich, die Phosphorsäure leicht, daher seine Anwendung zur Trennung beider.

Die Phosphorsäure greift beim Glühen Glas und Porcellan an und wird durch die aufgenommenen Bestandtheile dieser Gefäfse verunreinigt; ist sie frei von Schwefelsäure oder Salpetersäure, so läfst sie sich in Silbertiegeln glühen; am besten geschieht diese Operation in Gefäfsen von Platin, wobei das Hineinfallen von Kohlenstückchen, welche die Säure zersetzen und zur Entstehung von Phosphorplatin Veranlassung geben würden, sorgfältig zu vermeiden ist.

§. 567. Die Phosphorsäure vereinigt sich in drei Verhältnissen mit Wasser und bildet Hydrate, deren chemische Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure enthält 3 At. Wasser; man erhält es in farblosen, durchsichtigen, sehr zerfliefslichen Krystallen, wenn eine concentrirte Auflösung der Säure in Wasser mehrere Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen gelassen, oder wenn sie concentrirt einem mäfsigen Kältegrad ausgesetzt wird. Erhitzt man dieses Hydrat eine Zeitlang bis auf 170° R., so verliert es ⅓ von seinem Wassergehalt, es verwandelt sich in Pyrophosphorsäure, die man nur in Gestalt eines zähen Syrups kennt: bei starker Rothglühhitze verwandelt es sich in Metaphosphorsäure. Die durch Verbrennen von Phosphor in trockner Luft oder in Sauerstoff erhaltene feste Phosphorsäure ist wasserfreie Metaphosphorsäure, sie zerfliefst schnell an der Luft und löst sich mit einem knisternden Geräusche in Wasser auf.

Das Hydrat der Metaphosphorsäure ist eine farblos durchsichtige glasartige Masse von 2 spec. Gewicht, in schwacher Rothglühhitze schmelzend, verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze in verschlossenen Gefäfsen, in offenen schon bei schwacher Rothglühhitze, und geht in weifsen dicken nicht ätzenden Dämpfen weg.

Die Hydrate der Phosphorsäure sind sehr sauer, nicht ätzend; das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure schlägt, mit Ammoniak neutralisirt, Silbersalze gelb, das pyrophosphorsaure Ammoniak schlägt sie weifs nieder, beide bringen in Eiweifssolutionen keinen Niederschlag hervor. Die Auflösung der Metaphosphorsäure bringt in Barytsalzen einen opalweifsen flockigen, in Silbersalzen einen weifsen Niederschlag hervor; Eiweifssolutionen werden davon in dicken weifsen Flocken coagulirt. Das Hydrat der Pyro- und Meta-Phosphorsäure geht, im Wasser aufgelöst, noch schneller beim Erwärmen in das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure über.

Ein Theil Metaphosphorsäure in 3 Theilen Wasser gelöst, geben die *concentrirte wässerige* Phosphorsäure. Ein Theil trockene Säure in 10 Theilen Wasser gelöst, ist die *verdünnte* zum Arzneigebrauch anzuwendende *Phosphorsäure.*

*Prüfung auf Reinheit.* Die Phosphorsäure mufs farblos und geruchlos seyn. Wenn sie mit Barytsalzen einen Niederschlag gibt, der sich in Salpetersäure nicht löst, so enthält sie Schwefelsäure, sie darf Kupfer oder Quecksilber beim Erhitzen nicht angreifen, entwickelt sie in diesem Fall salpetrige Säure, so beweist dies eine Verunreinigung mit Salpetersäure, sie darf, mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt und einige Tage in einem verschlossenen Gefäfse stehen gelassen, keinen gelben Schwefel-Arsen fallen lassen. Enthält sie Kalk oder Magnesia, so gibt sie mit Ammoniak gesättigt und einige Minuten gekocht, einen weifsen Niederschlag. Die mit Salpetersäure und Phosphor bereitete Phosphorsäure enthält zuweilen Ammoniak, welches durch Zersetzung von Phosphorwasserstoff und Salpetersäure entstanden ist; man entdeckt es leicht, wenn man sie mit Kalkhydrat zu einem Brei anrührt, und einen mit Salpetersäure befeuchteten Glasstab über die Mischung hält, an den entstehenden weifsen Dämpfen. — Sie mufs das gehörige spec. Gewicht besitzen; die concentrirte mufs 1,39, die verdünnte 1,10 wiegen.

*Medicinische Anwendung.* Die Phosphorsäure wird äufserlich und innerlich meistens in Mixturen gegeben. Sie darf mit keinen Salzen verschrieben werden, welche davon zerlegt werden, z. B. Kalksalze, Bleisalze, Quecksilbersalze u. s. w. Es versteht sich, dafs wenn sie als freie Säure wirken soll, sie nicht mit Basen zusammen verschrieben werden darf.

§. 370. Die Phosphorsäure bildet mit den Basen die *phosphorsauren Salze.* Alle diese Salze enthalten unter allen Umständen 3 Atome Basis. Die Salze, welche diese Säure mit den schweren Metalloxyden bildet, enthalten 3 At. fixer Basis, in ihren Verbindungen mit den Alkalien entweder 3 At. Alkali, oder 2 At. Alkali und 1 At. Wasser, welches die Stelle des dritten At. fixer Basis vertritt; ihre sauren Salze mit alkalischer Basis enthalten 1 At. fixer Basis und 2 At. Wasser, welche die Stelle der fehlenden zwei At. fixer Basis vertreten. — Die phosphorsauren Salze mit alkalischer Basis sind im Wasser löslich, die Auflösung reagirt entweder alkalisch oder sauer, sie zerlegen sich mit den Salzen der schweren Metalloxyde, indem sich unauflösliche phosphorsaure Salze dieser Metalloxyde bilden, welche 3 At. Basis enthalten. Enthielt das auflösliche phosphorsaure Alkali 3 At. Alkali, so ist die Flüssigkeit nach der wechselseitigen Zersetzung neutral, enthielt es 2 oder 1 At. Alkali und 1 oder 2 At. Wasser, so ist die Flüssigkeit nach der Zersetzung sauer. Die Salze der Phosphorsäure, welche 3 At. fixer Basis enthalten, werden beim Glühen nicht verändert, die andern verwandeln sich in pyrophosphorsaure und metaphosphorsaure Salze.

Die Pyrophosphorsäure bildet unter allen Umständen Salze, welche nur 2 At. fixer Basis enthalten; die sauren Salze enthalten 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser, welches die Stelle

des zweiten Atoms der fixen Basis vertritt. Die auflöslichen neutralen pyrophosphorsauren Salze besitzen keine Wirkung auf Pflanzenfarben und eine von den entsprechenden phosphorsauren Salzen verschiedene Form und Krystallwassergehalt. Durch Glühen eines phosphorsauren Salzes, welches 2 At. fixer Basis und 1 At. flüchtiger Basis (Wasser) enthält, wird die flüchtige Basis ausgetrieben und das phosphorsaure Salz in pyrophosphorsaures verwandelt. Durch Schmelzen von einem pyrophosphorsauren Salz mit einem Ueberschufs von Alkali, oder durch Kochen mit einer starken Säure, geht es in gewöhnliches phosphorsaures Salz über. Die Pyrophosphorsäure zersetzt die meisten unlöslichen phosphorsauren Salze, indem die Phosphorsäure ausgetrieben wird.

Die Metaphosphorsäure vereinigt sich mit den Basen zu den metaphosphorsauren Salzen; ihre Salze enthalten alle nur 1 At. Basis; von den auflöslichen Salzen dieser Säure kennt man vorzüglich das metaphosphorsaure Natron, welches durch Glühen von saurem phosphorsauren oder pyrophosphorsauren Natron erhalten wird; seine Auflösung ist neutral, und durch Zersetzung mit den Salzen der schweren Metalloxyde erhält man die den Oxyden entsprechenden unlöslichen metaphosphorsauren Salze, von denen das Baryt- und Kalksalz in einem Ueberschufs des metaphosphorsauren Alkali's leicht löslich ist. (Aus geglühter kalkhaltiger Phosphorsäure erhält man aus diesem Grunde nach Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von einem löslichen Kalksalz keinen Niederschlag, der sich aber nach einigen Stunden oder Tagen bildet, indem das metaphosphorsaure Salz in pyrophosphorsaures oder gewöhnliches phosphorsaures übergeht.) Durch Schmelzen und Glühen mit Alkalien wird aus allen metaphosphorsauren Salzen, je nach der Menge desselben, entweder pyrophosphorsaures, oder phosphorsaures Alkali gebildet.

## *Phosphor und Wasserstoff.*

Mit Wasserstoff verbindet sich der Phosphor in zwei Verhältnissen, und bildet eine feste und eine gasförmige Verbindung. — *Fester Phosphorwasserstoff.* Diese Verbindung ist ein gelbes oder gelbweifses Pulver, was beim Auflösen von Phosphorkalium in Wasser zurückbleibt (*Magnus*), und was sich aus manchem Phosphorwasserstoffgas nach einiger Zeit, besonders bei Einwirkung von Luft, niederschlägt. Dieser Körper kann ohne Zersetzung auf 112° erhitzt werden, in höherer Temperatur zerlegt er sich in Wasserstoffgas und Phosphor, er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, oxydirt sich langsam in Wasser, die Flüssigkeit wird sauer und es entwickelt sich Wasserstoff, bei Berührung mit Chlor und Salpetersäure wird er augenblicklich zersetzt, durch letztere unter Entflammung; er besteht aus $H + P_2$.

*Phosphorwasserstoffgas.* Von *Davy* 1812 entdeckt und in neuester Zeit von *H. Rose* und *Graham* am genauesten untersucht. — Entwickelt sich, wenn in Weingeist gelöstes Aetzkali mit Phosphor erwärmt wird, am reinsten nach *H. Rose* beim Erhitzen der wasserhaltenden phosphorigen und unterphospho-

rigen Säure. Dieses Gas ist farblos, riecht unerträglich nach faulen Fischen, reagirt weder sauer noch alkalisch, spec. Gew. 1,846; durch glühende Glasröhren geleitet, zerlegt es sich in Wasserstoffgas und Phosphor, ist höchst verbrennlich, wirkt tödtlich auf Thiere, besteht aus 2 At. Phosphor und 6 At. Wasserstoff (S. 206), erlangt unter gewissen Umständen die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und zwar wenn ihm $^1/_{1000}$ bis $^1/_{10000}$ salpetrige Säure beigemischt wird, oder wenn manche Verbindungen dieses Gases mit Chlormetallen in flüssigem Ammoniak zersetzt werden. Diese Eigenschaft wird ihm wieder genommen, wenn es mit etwas Aetherdampf oder geringen Quantitäten von flüchtigen Oelen gemischt wird, oder wenn man Kalium oder Kaliumamalgam, Quecksilberoxydul, arsenige Säure, concentrirte Schwefelsäure, Arseniksäure, gutdurchgeglühte Holzkohle, Thon, lufthaltenden Gyps, damit einige Zeit in Berührung läfst. Wasserstoffgas (5 Vol.), Stickgas (3 Vol.), Kohlensäuregas (2 Vol.), ölbildendes Gas (1 Vol.), Schwefelwasserstoff ($^1/_2$ Vol.), Ammoniakgas in viel geringerer Menge heben ebenfalls seine Selbstentzündlichkeit auf. — Durch Kochen von Kalilauge, Kalkmilch mit Phosphor, durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser erhält man dieses Gas im selbstentzündlichen Zustande, wiewohl nicht rein, sondern mit ungleichen Mengen freiem Wasserstoffgas gemengt, es verliert unter Abscheidung von festem Phosphorwasserstoff bei der Aufbewahrung seine Selbstentzündlichkeit, so wie durch alle die Materien, die oben aufgeführt sind. Die Selbstentzündlichkeit ist der Beimischung einer äufserst geringen Menge einer Materie zuzuschreiben, die das Gas bei manchen Bereitungsarten enthält, oder die durch Berührung des nicht von selbst entzündlichen mit salpetriger Säure erst gebildet wird. Es ist nach *Leverrier* nicht unwahrscheinlich, dafs eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff existirt, welche mehr Wasserstoff wie der feste, und weniger wie das Gas enthält, welche selbstentzündlich ist und dem gewöhnlichen Phosphorwasserstoffgas diese Selbstentzündlichkeit mittheilt. — Obgleich es weder sauer noch basisch reagirt, so verhält es sich doch zum Theil gleichsam basisch, und zeigt nach *H. Rose* manche Analogie mit Ammoniak (S. 225). Es verbindet sich nämlich wie dieses mit mehreren Chlormetallen (Chlortitan, Chlorzinn u. s. w.), so wie mit Iodverbindungen (z. B. Hydriodsäure), zu zum Theil den analogen Ammoniakverbindungen ähnlichen Produkten (so bildet sich z. B. beim Zusammenkommen von hydriodsaurem- und Phosphorwasserstoff-Gas der *hydriodsaure Phosphorwasserstoff*, welcher in Würfeln krystallisirt, die flüchtig sind, ähnlich dem Salmiak, aber an der Luft zerfliefsen, wobei sie Phosphorwasserstoff entwickeln. Man mufs darum bei Bereitung der Hydriodsäure aus Phosphor, Iod und Wasser [S. 256] einen Ueberschufs des erstern vermeiden, sonst bildet sich leicht diese Verbindung). — Es entwickelt sich auch bei Bereitung des Phosphors, ferner beim Abdampfen nicht völlig mit Sauerstoff gesättigter Phosphorsäure (Unterphosphorsäure), wo man gegen Ende zuweilen eine glänzende Verbrennung bemerkt. (Vergl. noch *Dumas* und *H. Rose* im Magazin für Pharmacie Bd. 16. S. 56, 58, Bd. 20. S. 327, u. Bd. 26. S. 300, und *Poggendorff's* Annalen Bd. XXIV. S. 109 u. 295, so wie über mehrere andere Phosphorverbindungen, Phosphormetalle u. s. w., mittelst Phosphorwasserstoff bereitet, ebendas. S. 301 ff., und über hydrobromsauren so wie hydriodsauren Phosphorwasserstoff von *Serullas* ebendas. S. 344 ff.) — Keines derselben ist officinell.

## *Phosphor und Stickstoff.*

*Phosphorstickstoff.* Man erhält diese Verbindung, wenn man Phosphorchlorürammoniak einer starken Glühhitze aussetzt, oder wenn man Dämpfe von Phosphorchlorür oder Chlorid über erhitzten Salmiak leitet, in Gestalt eines blendend weifsen, sehr lockeren Pulvers; es ist bei Abschlufs der Luft in der Rothglühhitze feuerbeständig und unschmelzbar, wird beim Glühen mit Schwefel oder in Chlorgas nicht verändert, zerfällt in Wasserstoffgas ge-

glüht in Phosphor und Ammoniak, unlöslich und unveränderlich in verdünnter Säure und Alkalien. Zerlegt sich beim Erhitzen mit Vitriolöl und beim Schmelzen mit Kalihydrat, unter Bildung von schwefliger Säure, Phosphorsäure und Ammoniak; verpufft mit chlorsaurem Kali oder mit Quecksilberoxyd erhitzt, enthält gleiche Atome Phosphor und Stickstoff. Beim Glühen dieses Phosphorstickstoffs in Schwefelwasserstoffgas erhält man eine eigenthümliche, noch nicht näher untersuchte Verbindung, *Rose*.

Phosphor verbindet sich mit *Ammoniak*, besonders unter Lichteinflufs, zu *Phosphorammoniak*, einem bräunlich schwarzen, später gelbwerdenden Pulver; *Vogel*. (Vergl. auch *Macaire* und *Marcet* im Magazin für Pharmacie Band 32. S. 282.) — Nicht officinell.

Die *unterphosphorige*, die *phosphorige Säure* und *Phosphorsäure* verbinden sich zum Theil in mehreren Verhältnissen mit *Ammoniak* zu *unterphosphorigsaurem, phosphorigsaurem* und *phosphorsaurem, pyro-* und *metaphosphorsaurem Ammoniak*, von letztern kennt man zweierlei; *einfach phosphorsaures Ammoniak*, in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen krystallisirend, reagirt alkalisch, verwittert schwach an der Luft und entwickelt Ammoniak; *doppelt phosphorsaures Ammoniak* krystallisirt in luftbeständigen quadratischen Säulen und Octaedern. — Nicht officinell. Es wird aber dessen wässerige Lösung vorgeschlagen, die Zeuge damit zu tränken, um sie vor dem Verbrennen zu schützen.

## *Phosphor und Chlor.*

$P_2\,Cl_6$ und $P_2\,Cl_{10}$.

Der Phosphor verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas mit blafsem Licht und Funkensprühen. — *Chlorphosphor im Minimum, Phosphorchlorür*, erhält man, wenn trockenes Chlor langsam in eine erwärmte Retorte mit erkälteter Vorlage geleitet wird, die Verbindung destillirt über. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew., bestehend aus 2 At. Phosphor und 6 At. Chlor. — *Chlorphosphor im Maximum, Phosphorchlorid*, bildet sich, wenn überschüssiges Chlor mit Phosphor in Berührung kommt. Ein schneeweifses Pulver; besteht aus 2 At. Phosphor und 10 At. Chlor. — Beide sind *sehr flüchtige, nicht entzündliche* Produkte von durchdringend scharfem Geruch. Durch Wasser werden sie unter Erhitzung zerlegt, es bildet sich Salzsäure und phosphorige Säure (bei Chlorphosphor im Minimum) oder Phosphorsäure (bei Chlorphosphor im Maximum). — Nicht officinell. Die beiden Verbindungen des Phosphors mit Chlor vereinigen sich mit trocknem Ammoniakgas zu weifsen festen Gemischen, welche beim Erhitzen Phosphorstickstoff zurücklassen.

## *Phosphor, Chlor und Stickstoff.*

Wenn Phosphorchlorid mit Ammoniakgas gesättigt und die entstehende weifse Masse mit Wasser destillirt wird, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallinischer weifser Körper über, welcher Chlor, Phosphor und Stickstoff enthält. Dieser Körper krystallisirt aus Aether in grofsen durchsichtigen regelmäfsigen sechsseitigen Säulen, ist ziemlich hart und glänzend, von einem schwachen eigenthümlichen Geruch, schmilzt über 80°, und sublimirt, wird weder von Säuren noch Alkalien angegriffen.

## *Phosphor und Brom, Phosphor und Iod.*

Gegen *Brom* verhält sich der Phosphor wie gegen Chlor (siehe auch S. 249). Die Verbindungen sind den analogen Chlorverbindungen sehr

ähnlich; die feste ist aber gelb. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe, sie zerfallen mit Wasser in Hydrobromsäure, und phosphorige oder Phosphor-Säure. — Die Verbindung des Phosphors mit *Iod* erfolgt ebenfalls unter starker Erhitzung, oft Feuerentwickelung. Die Produkte sind immer fest, theils schwarzgrau krystallinisch, theils pomeranzengelb; in der Hitze flüchtig. Durch Wasser werden sie zerlegt in Hydriodsäure und phosphorige oder Phosphor-Säure, zum Theil unter Ausscheidung von Iod, das sich in der Hydriodsäure auflöst.

## *Phosphor und Schwefel.*

Phosphor und *Schwefel* verbinden sich leicht in allen Verhältnissen, oft selbst unter Wasser, unter Feuerentwickelung. Die Verbindung ist leichtflüssiger als die Bestandtheile. Gleiche Theile bilden ein bei gewöhnlicher Temperatur tropfbares Gemische, das sich destilliren läfst, und sehr entzündlich ist. Setzt man der erwärmten flüssigen Verbindung noch mehr Schwefel oder Phosphor zu, so krystallisirt nach einiger Zeit der überschüssige Schwefel oder Phosphor heraus; *Mitscherlich.*

Ueber *Chlorphosphor-Schwefel* siehe Magaz f. Pharm. Bd. 32. S. 281.

Mit den *Metallen* verbindet sich der Phosphor zu *Phosphormetall.* Die Verbindung erfolgt in der Wärme, auch zum Theil unter Feuerentwickelung (wie bei Schwefel S. 260). Man erhält sie ferner beim Glühen von Phosphorsäure und Metall zum Theil unter Zusatz von Kohle, oder beim Erhitzen eines Metalloxyds mit Phosphor, ferner beim Glühen eines phosphorsauren Metalloxyds mit Kohle, oder wenn Phosphorwasserstoffgas mit einem Metalloxyd oder Metallsalz zusammenkommt. — Die Phosphormetalle sind fest, meistens spröde, die Verbindung mit schweren Metallen zum Theil metallglänzend, unlöslich in Wasser; beim Glühen unter Luftzutritt werden sie zerlegt, der Phosphor verbrennt, zum Theil oxydirt sich auch das Metall. Die Verbindung mit den leichten Metallen wird durch Wasser schnell zerlegt. Es entwickelt sich immer Phosphorwasserstoffgas, fester Phosphorwasserstoff (S. 299) scheidet sich ab, und unterphosphorige Säure bildet sich (S. 296. — Unterschied von den analogen Schwefelmetallen S. 288).

Mit den Radikalen der Erden scheint Phosphor sich nicht verbinden zu können.

Die übrigen officinellen Verbindungen des Phosphors werden später abgehandelt.

## IX. *Arsen (Arsenicum).* Symb. As.

Atomgewicht = 470,04.

*Synonyme.* Arsenik, Scherbenkobalt, Fliegengift (Cobaltum crystallisatum, Regulus Arsenici).

*Schröder* stellte zuerst 1694 und *Brandt* 1733 das reine Arsen dar. Es wird allgemein für ein Metall gehalten, allein da es nach neueren Erfahrungen ein Nichtleiter der Elektricität ist und mit dem Phospher sehr viele Analogie zeigt, so wird es hier eingereiht. — Das Arsen findet sich ziemlich häufig, gediegen, als arsenige Säure, mit Schwefel versetzt; ist ferner in vielen andern Erzen vorhanden.

**§. 570. Man erhält das Arsen im Grofsen durch Glühen des aus Schwefel, Arsen und Eisen bestehenden Arsenkieses in röhrenförmigen Retorten:** das Arsen sublimirt auf und Schwefeleisen bleibt. **Oder im Kleinen durch Reduction der arsenigen Säure (weifsen Arsens), mit Kohle oder schwarzem Flufs in Sublimirgefäfsen.** (Die Aetiologie ist der Reduction des Phosphors

[S. 290] ähnlich, nur dafs hier [zum Theil wegen Mangel an Wasser] kein Arsenwasserstoffgas gebildet wird.)

§. 571. Die *Eigenschaften* des Arsens sind: Es ist fest, lichte bleigrau, stark metallglänzend, von blätterigem Gefüge, krystallisirt in quadratischen Octaedern, Tetraedern, quadratischen Säulen u. s. w. (Nach *Breithaupt* ist die Kernform des Arsens das Rhomboeder. — Wahrscheinlich sind die Krystalle mit den Krystallen des Phosphors isomorph.) Ist sehr spröde und leicht pulverisirbar. Spec. Gewicht nach *Guibourt* 5,95 (nach *Berzelius* 5,70); ist ziemlich flüchtig; verdampft vor dem Schmelzen, bei einer Temperatur von 288° R. *Giftig.*

In Apotheken hält man das Arsen unter dem Namen *Fliegengift* (*Cobaltum crystallisatum*) zum Tödten der Fliegen vorräthig.

## *Arsen und Sauerstoff.*

§. 572. Das Arsen oxydirt sich (ähnlich dem Phosphor) schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Es läuft anfangs pfauenschweifig an, bedeckt sich nach und nach mit einem schwarzen Pulver (manches Arsen zerfällt oft ganz in ein schwarzes Pulver), welches von *Berzelius* für ein Suboxyd, von *Proust* aber für ein Gemenge von arseniger Säure und Arsen angesehen wird. Verliert in luftfreiem Wasser nicht seinen Glanz, oxydirt sich aber beim Kochen mit lufthaltigem Wasser zu arseniger Säure, die sich im Wasser löst. (Vielleicht besteht diese Verbindung, ähnlich der hypophosphorigen Säure [S. 293], aus 2 At. Arsen und 1 At. Sauerstoff? *Geiger.*) Wird dieses Pulver gelinde erhitzt, so entweicht arsenige Säure und Arsen bleibt, eben so entzieht Wasser arsenige Säure, wovon die giftigen Eigenschaften des mit, an der Luft zum Theil oxydirtem, Arsen digerirten Wassers herzuleiten sind. — Ueber Erhitzung und Entzündung des mit Wasser befeuchteten Arsens beim Stofsen vergl. Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland Bd. XI. S. 262, Bd. XIX. S. 258. und Magazin für Pharmacie Bd. 12. S. 258, Bd. 18. S. 318 und Bd. 20. S. 69. — Genau bekannte Oxydationsstufen des Arsens sind: die *arsenige Säure* und *Arsensäure.*

## *Arsenige Säure (Acidum arsenicosum).* Formel: $As_2\ O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Arsen | = | 940,08 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. arsenige Säure | = | 1240,08 |

*Synonyme.* Weifser Arsen, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenblumen (Arsenicum album).

Der weifse Arsen ist seit dem 11ten Jahrhundert bekannt; was die Alten Arsenicon nannten, ist Schwefelarsen (Auripigment). — Findet sich natürlich als Arsenblüthe.

§. 573. Wird Arsen an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, so verflüchtigt es sich in weifsen knoblauchartig riechenden Dämpfen, welche im Dunkeln leuchten; bei stärkerer

Erhitzung brennt es mit blafsblauer Flamme. Enthält das Arsen Spuren von Wismuth, so wird seine Verbrennlichkeit in dem Grade erhöht, dafs es sich anzünden läfst, fortglimmt und gänzlich zu arseniger Säure verbrennt. Das Arsen oxydirt sich ferner leicht bei Einwirkung der meisten wässerigen Säuren; ferner bei Einwirkung der Alkalien in der Hitze auf dasselbe.

Man erhält die arsenige Säure im Grofsen durch Rösten arsenhaltiger Erze in Oefen, die mit langen gekrümmten Rauchfängen (Giftfängen) versehen sind. Das erhaltene Produkt, Giftmehl, wird in verschlossenen eisernen Gefäfsen sublimirt.

§. 574. Die *Eigenschaften* der arsenigen Säure sind: Sie ist entweder ein zartes weifses Pulver (*Giftmehl*), welches sich in dem höheren Theil der Rauchfänge anlegt, oder eine geschmolzene, spröde, glasartige Masse. Im frischen Zustande ist letztere vollkommen durchsichtig wie Glas, *amorphe arsenige Säure*, mit der Zeit wird sie weifs, porcellanartig. Sie krystallisirt in zwei Formen, die sich nicht auf einander zurückführen lassen, entweder in dünnen sechsseitigen biegsamen Tafeln von Perlmutterglanz (*dimorphe arsenige Säure, Wöhler*), oder in regelmäfsigen Octaedern und Tetraedern; das spec. Gewicht ist 3,69 bis 3,73, *Guibourt*. Schmeckt nach *Christison* und *Turner* nur schwach süfslich; röthet feuchtes Lakmus (die porcellanartig undurchsichtige soll, nach *Guibourt*, in heifsem Wasser gelöst, geröthetes Lakmus bläuen??). Verflüchtigt sich früher als das Arsen in weifsen, geruchlosen, aber auf Kohle geworfen (durch Reduction und Wiederoxydation) knoblauchartig riechenden Nebeln; ist flüchtiger als der Arsen. *Sehr starkes Gift.* (Gegengift: Eisenoxydhydrat, *Bunsen* und *Berthold*.) — Löst man amorphe arsenige Säure (glasartige) in heifser verdünnter Salzsäure auf, und läfst sie erkalten, so bemerkt man während der Krystallisation ein starkes Leuchten. *H. Rose.*

Die arsenige Säure wird in der Hitze durch Kohle oder kohlenhaltige Körper reducirt; desgleichen durch viele andere verbrennliche Substanzen, wie Phosphor, Schwefel, mit denen es sich verbindet.

### *Arsenige Säure und Wasser.*

§. 575. Die amorphe arsenige Säure ist schwerer löslich in Wasser als die krystallinische (porcellanartige); die Lösung erfolgt bei gewöhnl. Temperatur sehr langsam. Um eine gesättigte Lösung bei gewöhnl. Temperatur zu erhalten, mufs das Wasser lange (mehrere Wochen) mit einem grofsen Ueberschufs von feingepulvertem Arsenik unter fleifsigem Schütteln in Berührung gelassen werden, oder besser: man kocht eine

überschüssige Menge feingepulverten Arsen mit Wasser. — Es löst dann Wasser bei 6—8° R. 1/60, bei 15—20° 1/50, bei 40—50° 1/24 bis 1/22, und beim Siedepunkt 1/12 seines Gewichtes arseniger Säure; nach *Guibourt* löst sich bei 8° R. 1 Theil undurchsichtig gewordene Säure in 33,52 Wasser und durchsichtige glasartige in 55,06, die aus Arsenchlorür mit Wasser gefällte löst sich in 22 Theilen Wasser von 18°. Bei der Kochhitze erfordert ein Theil undurchsichtige arsenige Säure 7,72 und durchsichtige 9,33. (Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 121.) Die Lösung ist farblos und reagirt schwach sauer (s. o.). In Weingeist ist sie auch schwer löslich.

*Prüfung auf die Reinheit* der arsenigen Säure. Sie mufs die angeführten Eigenschaften haben, und sich in gelinder Hitze vollständig verflüchtigen. Bleibt ein Rückstand, so ist sie verfälscht. Am besten ist es, die verglaste Säure zu kaufen, nicht aber das Pulver, welches häufig mit Schwerspath oder Gyps u. s. w. vermengt wird.

*Anwendung.* Der weifse Arsen wird äufserlich in Pulverform und innerlich mit gröfster Vorsicht, gewöhnlich in der unten zu erwähnenden *Fowlerischen* Solution gegeben. Darf nicht mit den unten angef. Reagentien vermischt gegeben werden. (Das *Hellmud'sche* Mittel gegen den Krebs s. im Mag. f. Pharmac. Bd. 10. S. 221.) In Künsten und Gewerben wird derselbe häufig gebraucht, bei der Glasbereitung, Färberei, zur Darstellung mancher Farben, *Scheel'schem* Grün u. s. w.; zum Vergiften der Ratten und Mäuse, zum Conserviren ausgestopfter Thiere u. m. a.

§. 576. Die arsenige Säure zeigt wenig Affinität zu den übrigen Säuren, sie löst sich in ihnen oft weniger leicht, als in Wasser, und bildet mit ihnen keine salzartigen Produkte; die lose Verbindung zerfällt oft schon beim Erkalten der erhitzten Lösung.

Mit den Basen bildet die arsenige Säure die *arsenigsauren Salze.* Der Sauerstoff der Basis verhält sich zu dem der Säure wie 1:3. Die Verwandtschaft zu denselben ist ebenfalls schwach, indem die Salze zum Theil schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Auf glühenden Kohlen verbreiten sie Knoblauchgeruch.

Dem Arzte und Pharmaceuten ist es von Wichtigkeit, die Mittel zur Entdeckung des Arsens, welches gewöhnlich als arsenige Säure bei Vergiftungen angewendet wird, zu kennen. Es sollen daher hier die vorzüglichsten Reagentien auf Arsen abgehandelt werden. Diese sind:

a) *Wässerige Hydrothionsäure* färbt die wässrige Lösung der arsenigen Säure *gelb.* Säuren fällen daraus einen *gelben* Niederschlag (Schwefelarsen). Wegen beigemischter anderer Säure fällt die Hahnemann'sche Weinprobe (S. 280) die Arsensolution sogleich gelb. (Nach neuerer Erfahrung wird die wässerige Lösung der arsenigen Säure durch *hydrothionsaures Gas,* ohne Säurezusatz, sogleich gelb gefällt.) Auch *Kadmiumoxyd* wird durch Hydrothionsäure *gelb* gefällt. Der Niederschlag ist aber in Ammoniak unlöslich, während der durch arsenige Säure erhaltene darin leicht auflöslich ist (vergl. S. 280). — Arsenigsaure Alkalien werden durch Hydrothionsäure nicht verändert, auch hydrothionsaures Ammoniak fällt und färbt nicht die Lösung der arsenigen Säure, starke Säuren schlagen aber hernach daraus gelben Schwefelarsen nieder. (Vergl. auch *Payen* im Magazin für Pharmacie Bd. 19. S. 21.)

b) *Blaues Kupferoxyd-Ammoniak* oder *schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* schlägt den weifsen Arsenik aus seiner wässerigen Lösung *gelbgrün* nieder (arsenigsaures Kupferoxyd [oder arsensaures Kupferoxydul?], *Scheel'sches Grün*), freie Säuren und Alkalien machen den Niederschlag wieder verschwinden. — Aehnlich verhalten sich die übrigen löslichen Kupferoxydsalze, wie schwefelsaures, salpetersaures Kupferoxyd, sie sind aber weniger empfindlich und schlagen nur die arsenigsauren Alkalien nieder, oder man mufs ein Alkali zusetzen. Es bewirken aber auch noch viele andere Substanzen mit Kupferoxyd-Ammoniak einen ähnlichen Niederschlag, z. B. ein Aufgufs von *nicht* gerösteten Kaffeebohnen, Zwiebeln u. s. w.

c) *Kalkwasser* schlägt die reine wässerige arsenige Säure *weifs* nieder (arsenigsaurer Kalk). Auch diesen Niederschlag machen freie Säuren, Ammoniak und Ammoniaksalze verschwinden.

d) *Die violettrothe Lösung des mineralischen Chamäleons* wird durch die geringste Menge arseniger Säure sogleich *gelb* gefärbt. Nur in Verbindung mit den übrigen Reagentien gilt diese Wirkung, indem noch sehr viele andere desoxydirende Substanzen eine gleiche Wirkung, *jedoch meistens weniger energisch*, hervorbringen.

e) *Schwefelsaures Eisenoxydul* bildet mit arsenigsaurem Ammoniak einen *strohgelben*, — *schwefelsaures Eisenoxyd* einen *orangefarbenen Niederschlag*. Beide Niederschläge sind in *Essigsäure unauflöslich*, wodurch sie sich von *reinem* frisch gefälltem Eisen-Oxydul und Oxyd leicht unterscheiden. *Monheim.*

f) *Blaues Iodstärkmehl* wird durch Arsenlösung anfangs röthlich, nach und nach vollständig entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure stellt die blaue Farbe wieder her. — Kann ebenfalls nur in Verbindung mit andern Reagentien gelten.

g) *Salpetersaures Silberoxyd* fällt die freie Säure *weifslich*, flockig, die arsenigsauren Alkalien *gelb*. *Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak* schlägt auch die freie Säure gelb nieder. (NB. die *phosphorsauren* Salze werden auch von Silbersolution gelb gefällt, der Niederschlag ist aber in *Essigsäure* etwas schwerlöslich, während arsenigsaures Silberoxyd darin leicht löslich ist.)

h) *Salpetersaures Quecksilberoxydul* ist nach *Zier* das empfindlichste Reagens auf arsenige Säure, es fällt auch die geringste Menge desselben aus seiner Verbindung mit Alkalien *gelblichweifs*.

i) *Die galvanische Säule.* Sie sammelt das in einer Lösung befindliche Arsen am — Pol in *schwarzen Blättchen*, welche, auf Kohlen geworfen, den knoblauchartigen Geruch des Arsens verbreiten (zum Theil bildet sich auch Arsenwasserstoffgas, welches entweicht, daher dieses Reagens bei geringen Mengen unsicher ist). Aehnlich, aber langsamer, vielleicht jedoch sicherer, wirkt die *einfache galvanische Kette*. (Vergl. auch *Deutz* in *Trommsdorff's* Journ. der Pharm. n. R. Bd. 22. St. 1. S. 1 ff.)

k) Der *eigene knoblauchartige Geruch*, welchen das Arsen beim Verdampfen auf glühenden Kohlen u. s. w. entwickelt, ist zwar charakteristisch und höchst empfindlich, kann aber auch zu Täuschungen Anlafs geben, da noch andere Substanzen, wie Phosphor, Stinkasant u. s. w., ähnlich riechen.

l) *Kupferplatten*, zwischen welchen Arsen erhitzt wird, erhalten einen *weifsen Fleck* (Arsenkupfer, Weifskupfer). Die Probe ist aber täuschend, da Kupfer an sich schon bei einer erhöhten Temperatur weifs anläuft.

So viele Reagentien auf Arsen es gibt, so leisten sie, wie aus dem Angeführten erhellt, einzeln kaum, und nur in ihrer Gesammtheit einige Sicherheit für das wirkliche Daseyn des Arsens. Wo es also, wie bei gerichtlichen Untersuchungen, sehr auf Gewifsheit ankommt, ist es unerläfslich, das Arsen rein darzustellen; gelingt dies, so sind die oben an-

geführten Reactionen überflüssig, und ist man nicht im Stande, das Arsen vorzulegen, so darf man ihren Anzeigen keinen entscheidenden Werth beimessen. Bei keiner Substanz sind die Mittel, sie rein aus ihren Verbindungen zu scheiden, so zuverlässig und genau, als bei dem Arsen, und eine jede wägbare Quantität reicht dazu hin, welche man verschwenden würde, um die beschriebenen unsichern Reactionen damit hervorzubringen. — Bei Untersuchung einer Leiche auf Vergiftung verfährt man folgendermaſsen: Der Inhalt des Magens und Zwölffingerdarms wird untersucht, ob sich Arsen in Substanz darin befindet. — Durch Absetzenlassen und Schlemmen des Absatzes läſst sich derselbe leicht finden. Da bei Vergiftungen der Arsen meistens in Substanz gegeben wird und derselbe sehr schwer löslich ist (S. 305), so muſs man vorzüglich darauf sehen, ihn in fester Form aufzufinden. *Berzelius* gibt an, besonders an den durch das Gift *dunkelroth* gefärbten Flecken des Magens u. s. w. ihn aufzusuchen, und findet sich nur ein Körnchen von 0,01 Gran, so läſst sich dieses reduciren, indem man es in eine dünne, an einem Ende in ein Haarröhrchen ausgezogene, und dort zugeschmolzene Glasröhre bringt, mit einer ¼ Zoll hohen Lage frisch geglühtem Kohlenpulver bedeckt (noch besser schiebt man einen dünnen Kohlensplitter in die Röhre), dann die horizontal gehaltene Röhre so über der Weingeistlampe erhitzt, daſs erst das Kohlenpulver glühend wird, und zuletzt das am Ende befindliche Körnchen; dieses verdampft, wird durch die Kohle reducirt und legt sich als eine dünne Metallhaut auſserhalb der Flamme an. Findet sich nichts in Substanz vor, so sucht man etwas von der Flüssigkeit, wenn solche vorhanden, zu filtriren, und sucht aus ihr eine Verbindung des Arsens zu erhalten, aus welcher es sich leicht darstellen läſst, man verfährt damit wie mit der folgenden Flüssigkeit. Der Magen und Zwölffingerdarm wird mit hinreichend Wasser und Zusatz von etwas (2 bis 3 Drachmen) Aetzkali gekocht, die Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und das nöthigen Falls vom gröſsten Theil der Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirte Filtrat geprüft (hiebei ist es nöthig, daſs die Flüssigkeit etwas freie Säure habe). Man leitet Schwefelwasserstoffgas durch die etwas übersäuerte Flüssigkeit und sammelt den Niederschlag sorgfältig. Hat man groſse Quantitäten desselben erhalten, so wird er trocken mit Kohle und Kali oder schwarzem Fluſs gemengt und in einem Glaskölbchen oder unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, wo sich der Arsen sublimirt (*Rose, Fischer, Roloff*). — *Christison* kocht den Magen und die Contenta mit Wasser ohne Säure-Zusatz, versetzt die Flüssigkeit mit Essigsäure, erhitzt, filtrirt und leitet hydrothiousaures Gas durch die heiſse Flüssigkeit und kocht diese eine Zeitlang, wo sich das Schwefelarsen leichter ablagert. — *Berzelius* behandelt die Contenta des Magens mit Aetzkali, dann mit Salzsäure und verfährt übrigens wie *Christison*; ist so wenig Niederschlag vorhanden, daſs er nicht vom Filter gebracht werden kann, so übergieſst er dieses mit *Salmiakgeist*, der den Schwefelarsen auflöst (S. 262 und 280) und verdampft die Flüssigkeit in einem Uhrgläschen. (*Wackenroder* kocht, wenn es nöthig ist, die Contenta u. s. w. mit Wasser und Zusatz von Salzsäure, um eine colirbare Flüssigkeit zu erhalten, leitet in die colirte Flüssigheit so lange Chlorgas, bis sich nichts mehr abscheidet und sie ganz entfärbt ist, hierauf durch das erwärmte Filtrat Hydrothiousäure.) Ist die Menge des erhaltenen Schwefelarsens gering, so mengt man ihn mit überschüssigem kohlensauren Natron und Wasser zu einem steifen Teig, streicht ihn auf ein Glasstückchen und schiebt es in eine weite offene, an dem einen Ende in eine dünne Spitze ausgezogene Röhre, durch welche man Wasserstoffgas leitet. Im Anfang erhitzt man sehr gelinde, um die Feuchtigkeit auszutreiben, später bis zum schwachen Glühen. Der Arsen sammelt sich in dem engen Theil der ausgezogenen Röhre in Gestalt eines schwarzen metallischen Ringes. Kein anderes Verfahren zur Reduction des Schwefelarsens, weder verkohlter weinsaurer Kalk, noch metallisches Eisen oder Silber, können an Sicherheit und Genauigkeit nur entfernt mit der ebenbeschriebenen Methode ver-

glichen werden. Wenn das Gift als Arsensäure gegeben worden ist, so erhält man aus den mit Kali ausgekochten Contentis mit Schwefelwasserstoffsäure aus der sauren Flüssigkeit nur schwierig einen Niederschlag, in diesem Fall ist es am besten, die Flüssigkeit mit Ammoniak zu neutralisiren, Schwefelammonium zuzusetzen und damit gelinde zu erwärmen; setzt man nachher Salzsäure im Ueberschufs zu, so fällt aller Arsen als Schwefelarsen nieder, aus welchem man, wie beschrieben worden, das Arsen darstellt.

## *Arsensäure (Acidum arsenicicum).* Formel: $As_2 O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Arsen | = | 940,08 |
| 5 At. Sauerstoff | = | 500,00 |
| 1 At. Arsensäure | = | 1440,08 |

Diese Säure wurde von *Scheele* 1775 entdeckt. Sie bildet sich beim Verpuffen von Arsen und arseniger Säure mit salpetersaurem und chlorsaurem Kali, beim Behandeln der arsenigen Säure mit Chlor oder Königswasser. — Man bereitet sie nach *Buchholz*, indem 4 Theile gepulverte arsenige Säure mit einem Gemenge von 12 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Salzsäure in einer Retorte bis zur Trockne destillirt, und der Rückstand schwach geglüht wird. Derselbe ist Arsensäure. — Eine weifse, feste, nach dem Schmelzen durchsichtig werdende Masse von 3,391 spec. Gewicht. Schmeckt kaustisch sauer, röthet stark Lakmus; *wirkt höchst giftig.* — In schwacher Rothglühhitze schmilzt die Arsensäure, ohne sich zu verflüchtigen; zerfällt aber in starker Rothglühhitze unter Verflüchtigung in Sauerstoffgas und arsenige Säure. Sie wird wie die arsenige Säure durch desoxydirende Substanzen partiell zerlegt, oder vollständig reducirt. — Die Arsensäure ist weit leichter löslich in Wasser, als die arsenige Säure. Sie zerfliefst an der Luft, und löst sich langsam in 6 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser. Nach *Vogel* können 4 Theile Wasser selbst in der Kälte 10 Theile Arsensäure gelöst enthalten, das spec. Gewicht einer solchen Flüssigkeit ist 2,55, diese Lösung zieht noch Feuchtigkeit aus der Luft an (*Kastner's* Archiv Bd. 9. S. 319). Die concentrirte Lösung bildet zuweilen grofse, leichtzerfliefsliche Krystalle. *Mitscherlich.*

Mit Basen bildet sie die *arsensauren Salze.* Der Sauerstoff der Basis verhält sich in diesen Salzen zu dem Sauerstoff der Säure wie 3 : 5. Mit den fixen Alkalien bildet diese Säure drei Reihen von Verbindungen. Die erste Reihe (sogenannte basische Salze) enthält 3 Atome fixes Alkali; die zweite Reihe (sogenannte neutrale Salze) enthält 2 Atome fixer Basis und 1 Atom Wasser, welches die Stelle des fehlenden Atoms fixer Basis vertritt; die dritte Reihe (saure Salze) enthält 1 At. fixer Basis und 2 Atome Wasser, welche die Stelle der fehlenden 2 At. fixer Basis vertreten. Die Salze der ersten und zweiten Reihe reagiren *alkalisch*, die der dritten *sauer.* Bei der Zersetzung eines arsensauren Alkali's mit einem andern Salze, dessen Basis mit der Arsensäure ein unlösliches Salz bildet, entsteht ein Salz mit 3 At. fixer Basis. Nach wechselseitiger Zersetzung mit den Salzen der ersten Reihe ist die Flüssigkeit neutral, mit den Salzen der andern Reihe sauer, sie verhalten sich demnach den phosphorsauren analog, und die diesen correspondirenden Verbindungen sind isomorph. — Die löslichen arsensauren Salze werden zum Theil von den angeführten Reagentien auf die angezeigte Weise gefällt, z. B. durch Kalkwasser *weifs.* Hydrothionsäure verändert sie, so wie die freie Arsensäure, anfangs *nicht*, mit der Zeit fällt sie sie zum Theil *gelb.* Hydrothionsaures Gas fällt die nicht allzuverdünnte Arsensäure *sogleich* gelb; *Pfaff.* Schwefelsaures Eisenoxydul schlägt die arsensauren Salze *weifs* nieder (ist sie mit arseniger Säure vermischt, so fällt der Niederschlag, im Verhältnifs derselben, mehr und mehr *gelb* aus), essigsaures Zinkoxyd und essigsaures Bleioxyd fällen sie ebenfalls *weifs; Monheim.* Schwefel-

saures Kupferoxyd gibt einen blafsbläulichen Niederschlag. Iodstärkmehl und mineralisches Chamäleon reagiren *nicht* darauf. Salpetersaures Silberoxyd fällt sie, *so wie die freie Säure, braunroth.* Auf glühenden Kohlen verbreiten sie Knoblauchgeruch. — *Sie sind sämmtlich heftige Gifte.* — Die Arsensäure ist nicht officinell. (Ueber die Reaction auf arsenige Säure und Arsensäure s. auch *Brandes* in dessen Archiv Bd. 25. S. 269.)

## *Arsen und Wasserstoff.*

Mit Wasserstoff verbindet sich das Arsen ebenfalls sowohl zu einem festen als gasförmigen Produkt. — *Fester Wasserstoff-Arsen* bildet sich beim Behandeln des Arsenkaliums mit Wasser. Ein chocoladefarbenes Pulver (oder Flocken), welches beim Erhitzen Wasserstoff entwickelt u. aus 1 At. Arsen u. 2 At. Wasserstoff besteht. — Das *Arsenwasserstoffgas* wird erhalten beim Einwirken der Arsensäure auf Zink; beim Einwirken verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auf arsenhaltiges Zink, Zinn oder Eisen; beim Zusammenbringen von Arsenkalium oder arsenhaltigem Antimonkalium mit Wasser. Am reinsten erhält man es nach *Soubeiran* aus einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Arsen (durch schnelles Erhitzen des Gemenges in verschlossenen Gefäfsen bereitet), die man mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure übergiefst. — Es ist ein farbloses Gas; sein spec. Gewicht ist 2,6946, atmosphärische Luft = 1 genommen; in starker Kälte wird es tropfbarflüssig, riecht äufserst widerlich, Ekel erregend; wirkt, selbst in Verbindung mit viel Luft eingeathmet, *höchst giftig.* Röthet nicht Lakmus. — Besteht aus 2 Atomen Arsen und 6 At. Wasserstoff. Es ist sehr leicht zerlegbar, beim Erhitzen für sich zerfällt es in Wasserstoffgas und Arsen, das sich abscheidet; leitet man das Gas durch eine Glasröhre, die an irgend einer Stelle zum Glühen gebracht ist, so scheidet sich aller Arsen an dieser in Gestalt eines schwarzen metallischglänzenden Ringes ab; verbrennt, an der Luft entzündet, mit bläulichweifser Flamme zu Wasser und arseniger Säure, unter Absatz von Arsen in braunen Flocken; mit Sauerstoff verpufft es durch den elektrischen Funken lebhaft unter Abscheidung von Arsen. Wird ferner durch viele Lösungen der Metallsalze, besonders von leicht desoxydirbaren Metallen zersetzt, theils in Wasser und Arsen, theils in Wasser und arsenige Säure. Chlorgas zerlegt es unter Entflammung, Sublimat ist vorzüglich empfindlich darauf, die wässerige Lösung scheidet sogleich arsenige Säure und Merc. dulcis, später Quecksilber und Arsen ab; auch Schwefel, Phosphor, so wie mehrere Alkalien, zerlegen es beim Erhitzen. — Wasser verschluckt nur $\frac{1}{5}$ seines Volumens; aber von Terpentinöl wird es reichlich absorbirt. — Nicht officinell.

Die Verbindungen der *arsenigen Säure* und *Arsensäure* mit *Ammoniak* sind mit den analogen phosphorig- und phosphor-sauren (S. 301) isomorph.

## *Arsen und Chlor.*

Erhitzt man nach *Berzelius* Arsen mit Mercurius dulcis in verschlossenen Gefäfsen, so steigt ein dunkelbrauner Sublimat auf, der nach demselben ein Gemenge von *einfach Chlorarsen* (Arsenchlorür) und Mercurius dulcis ist. Genau kennt man jedoch nur eine Verbindungsstufe des Chlors mit Arsen, nämlich

*Chlorarsen*, Arsenchlorür, Arsenbutter, salzsaures Arsenoxyd.

Arsen verbrennt bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas mit röthlich weifsem Licht zu Chlorarsen. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn Arsen mit Sublimat, oder arsenige Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden. — Es ist eine tropfbarflüssige, wasserhelle, ölartige, schwere, sehr flüchtige Substanz, von widerlich starkem Geruch. Raucht stark an der Luft; gefriert noch nicht bei −23° R. — Besteht aus 2 At. Arsen und 6 At. Chlor. Verwandelt sich mit wenig Wasser in salzsaures Arsenoxyd (arsenige Säure), welches durch mehr Wasser partiell zerlegt wird, unter Niederschlagung von arseniger Säure. Sehr giftig. — Nicht officinell. Arsenchlorid existirt nicht.

## *Arsen und Brom.*

### *Arsenbromür.*

Mit *Brom* verbindet sich das Arsen ebenfalls unter Feuerentwickelung, und bildet eine analoge Verbindung, *Bromarsen*, das aber bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und eine weifse strahlig krystallinische Masse bildet; leicht schmelzbar und flüchtig; mit Wasser in Berührung gebracht, zerfällt es auch schnell, es scheidet sich hierbei eine rothe basische Verbindung ab. — Ebenfalls nicht officinell.

## *Arsen und Iod.*

### *Iodarsen. Arseniodür.*

Man erhält diese Verbindung nach *Henry*, indem 100 Theile Iod mit 16 Theilen Arsen innig gemengt und gelinde erwärmt werden. Es entsteht Erhitzung und Iodarsen bildet sich als eine ziegelrothe Masse von krystallinischem Bruch, die nach Iod riecht. Nach *Serullas* und *Hottot* wird ein Gemenge von 1 Theil Arsen und 3 Theilen Iod zusammengeschmolzen und sublimirt, wo eine rothe Masse aufsteigt, die kein freies Iod enthält. — Besteht wahrscheinlich aus 2 At. Arsen und 6 Atomen Iod. — Durch Wasser wird es partiell zerlegt. Die Flüssigkeit enthält viele Hydriodsäure und wenig arsenige Säure, und es bleibt eine Verbindung von Iodarsen und arseniger Säure ungelöst. — Durch Kochen von 100 Theilen Iod und 300 Theilen Arsen mit Wasser, bis die Flüssigkeit farblos war, Verdampfen und Erkalten erhielt *Plisson* weifse glänzende Blättchen, welche dem obigen Rückstand analog zusammengesetzt waren (vgl. Mag. f. Pharm. Bd. 21. S. 123 und Bd. 25. S. 94). — In Frankreich wird das Iodarsen äufserlich angewendet.

## *Arsen und Fluor.*

### *Arsenfluorür.*

Mit *Fluor* bildet das Arsen ebenfalls eine sehr flüchtige flüssige Verbindung, *Fluorarsen*, die dem Fluorsilicium (s. unten) ähnlich und nicht arsenalisch riecht, an der Luft stark raucht, und höchst giftig, schon äusserlich auf die Haut gebracht, gefährlich wirkt; ist den vorhergehenden Verbindungen analog zusammengesetzt. — Nicht officinell.

## *Arsen und Schwefel.*

§. 577. Das Arsen bildet mehrere Schwefelungsstufen, von denen uns auch die Natur zwei liefert, nämlich *rothen* und *gelben Schwefelarsen.*

*Rother Schwefelarsen (arsenicum rubrum).* Formel: $As_2\ S_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Arsen | = | 940,08 |
| 2 At. Schwefel | = | 402,33 |
| 1 At. rother Schwefelarsen | = | 1342,41 |

*Synonyme.* Sulphidum hyp-arseniosum, *Berz.* Arsensubsulfür, Realgar, Rubinschwefel, Arsenrubin, Sandarach.

Der rothe Schwefelarsen war den Alten bekannt, die ihn schon als Arzneimittel anwendeten. — Er findet sich natürlich, und wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit

überschüssigem Arsen oder arseniger Säure, auch im Grofsen durch Destillation des Schwefelkieses mit Arsenkies. Der natürliche kommt in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, gewöhnlich in nadel- und haarförmigen Krystallen, derb u. s. w. vor. Der künstliche ist eine rubinrothe oder rothbraune, feste, zusammenhängende Masse von muschlichem Bruch, gibt ein pomeranzengelbes Pulver. Spec. Gew. 3,334; geschmacklos, leicht schmelzbar und flüchtig. — Verbrennt, an der Luft entzündet, zu schwefliger und arseniger Säure. Salpetersäure wandelt das Arsen in Säure um, unter Absatz von Schwefel. Mit Salpeter verpufft er lebhaft mit sehr glänzendem Licht (ein Gemenge von 2 Theilen Schwefel, 7 Theilen rothem Schwefelarsen und 24 Theilen Salpeter gibt das *indianische Weifsfeuer.*) Löst sich in ätzenden fixen Alkalien (zum Theil unter theilweiser Zersetzung) und Ammoniak auf. (Verfälschung des Bernsteins mit Realgar s. Repert. für die Pharm. Bd. V. S. 425.)

*Gelber Schwefelarsen (arsenicum citrinum).* Formel: $As_2\ S_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Arsen | = | 940,08 |
| 3 At. Schwefel | = | 603,49 |
| 1 At. gelber Schwefelarsen | = | 1543,57 |

*Synonyme.* Sulphidum arseniosum. Arsensulfid, Rauschgelb, Operment (Auripigmentum).

War ebenfalls den Alten früher bekannt, unter dem Namen Arsenicon, sie benutzten ihn als Heilmittel, wie den rothen Arsen. — Er findet sich auch natürlich, und wird künstlich erhalten durch Niederschlagen der arsenigen Säure mit Hydrothionsäure (S. 280), so wie beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit rothem Schwefelarsen. — Der natürliche kommt auch zuweilen krystallisirt vor, aber in meistens undeutlichen, den vorhergehenden ähnlichen schiefen rhombischen Säulen. Der künstliche ist eine feste, lebhaft citronengelbe bis orangegelbe Masse. (Der feinste gelbe heifst *Königsgelb.*) Spec. Gew. 3,48. Geschmacklos; leicht schmelzbar u. flüchtig. — Zeigt ähnliche chem. Eigenschaften wie der rothe; ist namentlich leicht löslich in Ammoniak, Kali und Natron. — Von dem natürlichen, so wie durch Präcipitation und Zusammenschmelzen erhaltenen *wesentlich verschieden* ist der durch Sublimation von arseniger Säure und Schwefel erhaltene *gelbe Schwefelarsen;* dieser enthält nur *6 Theile* wirklichen Schwefelarsen im Hundert, die übrigen *94 Theile* sind *arsenige Säure.* Ein solcher gelber Arsen ist weit giftiger als der oben angeführte; *Guibourt.* Durch Kochen mit Wasser läfst sich die arsenige Säure vom wirklichen Schwefelarsen trennen. (Jedoch ist nach *Berzelius* der *frisch gefällte* gelbe Schwefelarsen in *reinem* Wasser etwas löslich, nicht in säurehaltendem. Daher entsteht auf Zusatz von *wässeriger* Hydrothionsäure zu *verdünnter* Arsensolution nur eine gelbe Farbe, kein Niederschlag, s. S. 280. Nach *Decourdemanche* wird fester Schwefelarsen beim Erhitzen mit Wasser, noch mehr mit wässerigen Lösungen organischer Substanzen, Fleischbrühe, Wein, Kaffee u. s. w. nach und nach zersetzt, es entwickelt sich Hydrothionsäure und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure. Dieses mag auch bei den Versuchen von *Guibourt* der Fall gewesen seyn, und die Menge arseniger Säure wurde wohl zu grofs angenommen. — Aus diesem Grunde wirkt auch reines gelbes Schwefelarsen giftig.)

Der gelbe Niederschlag, den Hydrothionsäure mit Arsensäure bildet, ist *fünffach Schwefelarsen* (Sulphidum arsenicicum), Arsenpersulfid, ein etwas blasser gelbes Pulver als die vorhergehende Verbindung; *Pfaff*. Röthet in Verbindung mit Wasserdämpfen in der Hitze Lakmus; löst sich leicht in concentrirten ätzenden Alkalien, treibt aus hydrothion- und kohlensauren Salzen die Säuren aus; *Berzelius*.

Den rothen und gelben Schwefelarsen findet man in den Apotheken. — Sie werden jetzt selten als Heilmittel angewendet, wirken, obgleich schwächer als die übrigen Arsenverbindungen, giftig. — Der gelbe Schwefelarsen dient als Malerfarbe, in der Färberei zur Indigküpe u. s. w.

Aufserdem gibt es noch zwei Schwefelungsstufen des Arsens, eine schwarzblaue und gelbe Verbindung; erstere erhält man durch Digeriren des rothen Schwefelarsens mit Aetzkalilauge. Sie enthält viel weniger Schwefel als der Realgar, letztere weit mehr als das fünffach Schwefelarsen. — Nach *Lampadius* (*Schweigger's* Journal n. R. Bd. III. S. 197) ist der reine einfach Schwefelarsen metallglänzend, grauweifs, weich und abfärbend wie Schwefelmolybdän. Durch Luftzutritt wird derselbe in rothen Schwefelarsen umgewandelt. Man erhält einen solchen Schwefelarsen durch Glühen eines Gemenges von 30 Theilen reinem Arsen und 20 Theilen Schwefel in einer verschlossenen Glasröhre (?). (Ueber die zahlreichen von *Berzelius* in neuern Zeiten dargestellten Verbindungen der verschiedenen Schwefelungsstufen des Arsens mit Schwefelmetallen, *dessen Schwefelarsensalze*, siehe *Poggendorff's* Annalen Bd. 7. und Mag. f. Pharm. Bd. 16. S. 335.)

### *Arsen und Phosphor.*

Auch mit *Phosphor* verbindet sich das Arsen leicht zu *Phosphorarsen*. Man erhält die Verbindung, indem gleiche Theile Phosphor und Arsen in einem verschlossenen Gefäfse nach und nach stark erhitzt werden. Eine schwarze und braune krystallinische, metallglänzende Masse, an der Luft unveränderlich; aus 13,987 Phosphor und 86,013 Arsenik bestehend; *Landgrebe*. — Nicht officinell.

Mit den *Metallen* verbindet sich das Arsen ebenfalls leicht, zum Theil unter Erhitzung, zu *Arsenmetallen*, welche den Phosphormetallen (S. 302) häufig sehr ähnlich sind. Die Verbindungen mit schweren Metallen sind spröde (eine sehr geringe Menge Phosphor oder Arsen vernichtet die Geschmeidigkeit der Metalle), unveränderlich in Wasser; die Verbindungen mit leichten Metallen werden aber (analog den Phosphorverbindungen) durch Wasser schnell zerlegt, unter Entwicklung von Wasserstoff- und Arsenwasserstoff-Gas, Abscheidung von Wasserstoffarsen (S. 309) und Bildung von arseniger Säure. Wird Kalihydrat bei gelinder Wärme mit Arsen zusammengeschmolzen, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas und es entsteht arsenigsaures Kali und Arsenkalium. Beim Glühen der Masse sublimirt Arsen, es bleibt Arsenkalium und arsensaures Kali.

## X. *Kohlenstoff (Carboneum).* Symb. C.

Atomgewicht = 76,44.

*Synonyme.* Kohle. Carbo.

Die Pflanzen- und Thierkohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Die Verbrennlichkeit des Diamants wurde 1694 zuerst durch die *Florentiner Academisten* dargethan, indem sie ihn in dem Focus eines Brennspiegels verbrannten. *Lavoisier* zeigte zuerst, dafs sich beim Verbrennen des Diamants nur reine Kohlensäure erzeuge.

Der Kohlenstoff ist sehr verbreitet in der Natur; rein kommt er als Diamant vor, zum Theil auch als Graphit und Anthracit, hier jedoch ge-

wöhnlich mit etwas Eisen vermischt, mit Wasserstoff, Stickstoff, Eisen u. s. w. als Steinkohle. Mit Sauerstoff verbunden als Kohlensäure u. s. w.; ferner macht er einen bildenden Bestandtheil aller Organismen aus.

§. 578. Reiner Kohlenstoff (als Graphit) scheidet sich ab, wenn ölbildendes Gas über glühendes geschmeidiges Eisen (z. B. bei der Stahlbereitung) geleitet wird; ferner bei Bereitung des Gufseisens, wenn das Erz mit einem Ueberschufs von Kohle behandelt wird. — Durch Ausziehen des Eisens mit einem Magnet, und Behandeln des ausgezogenen Graphits mit Salzsäure erhält man ihn eisenfrei; *Sefström.* Nach *Döbereiner* erhält man ihn, wenn 2 Theile Eisenfeile, 1 Theil Braunstein und 1 Theil Kienrufs in verschlossenen Gefäfsen einige Stunden weifsgeglüht, und die erhaltene Masse so lange mit Königswasser behandelt wird, als dieses noch etwas auszieht. — Im unreinen Zustande erhält man die Kohle durch Glühen organischer Substanzen in verschlossenen Gefäfsen (S. 187).

§. 579. Der Kohlenstoff erscheint unter zwei wesentlich verschiedenen Formen:

a) Als *Diamant.* Dieser ist farblosdurchsichtig, wenn er rein ist (zum Theil auch hellbraun, gelblich, rosenroth, grün, blau und schwarz, s. Bd. 2), krystallisirt in regelmäfsigen Octaedern und deren Abänderungen (Würfeln, Rautendodecaedern u. s. w.), von 3,5 spec. Gewicht; er ist der härteste Körper, hat die stärkste lichtbrechende Kraft, ist *Nichtleiter* der Elektricität.

b) Als *Graphit* (zum Theil auch *Anthracit*). Dieser ist undurchsichtig, von stahlgrauer Farbe, bald mehr oder weniger ins Schwarze ziehend, mehr oder minder metallglänzend; krystallisirt zum Theil in tafelartigen 6-seitigen Säulen, hat blätteriges Gefüge, ist sehr weich, fühlt sich fettig an und färbt stark ab (schreibt auf Papier u. s. w.); sein spec. Gew. ist 2,4; er ist *Leiter* der Elektricität *). — Der Anthracit, so wie die Kohle, welche durch Glühen organischer Substanzen erhalten wird, ist schwarz, oft metallglänzend, pfauenschweifig spielend, dicht (als Anthracit zum Theil) oder mehr oder weniger porös und spröde, leicht zerbrechlich, oder bildet ein zartes Pulver (z. B. als Kienrufs); von ungefähr 2 spec. Gewicht (*Leslie* fand jedoch das Gewicht der Kohle mit seinem neuen Aräometer [vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 16] über 3,5); schlechter Wärmeleiter, aber ebenfalls *Leiter* der Elektricität. Durch starke Hitze (z. B. der Hohenöfen) wird sie aber dichter und mehr wärmeleitend (vergl. auch die Note zu S. 87). — Diamant und jede Kohlenart ist übrigens geschmack- und geruchlos, in verschlossenen Gefäfsen vollkommen feuerfest und unschmelzbar, unlöslich in Wasser und Weingeist, wässerigen Säuren und Alkalien, insofern sie nicht zerlegend auf diese einwirkt. —

---

*) Hierher gehört auch die haarförmige metallglänzende Kohle, welche *Colquhoun* beim Hinüberleiten von ölbildendem Gas über glühendes Eisen erhielt (Journal of science and the arts No. XLIII. S. 205).

Die übrigen Eigenschaften der Kohle siehe bei Pflanzenkohle und Thierkohle.

*Prüfung auf die Reinheit des Graphits.* Er mufs die beschriebenen Eigenschaften haben; darf keine erdigen Theile beigemengt enthalten. Salz- und Salpeter-Säure dürfen ihm nur etwas Eisen durch Kochen entziehen. Die Flüssigkeit darf durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden; vor dem Löthrohr darf er keine schweflige oder andere Dämpfe entwickeln und mufs unschmelzbar seyn.

*Anwendung.* In neuern Zeiten ist der Graphit, mit Quecksilber abgerieben, unter dem Namen *Aethiops graphitae* als Arzneimittel verordnet worden. — Dient in der Technik zu Verfertigung der Bleifedern. Bei Maschinen wird er zum Einreiben der Zapfen u. s. w. gebraucht, um die Reibung zu vermindern. Die Ypser oder Passauer Tiegel werden aus einem Gemenge von Graphit und Thon verfertigt. Die sogenannte *Ofenschwärze, Wasserblei,* ist unreiner Graphit. — Ueber Diamant siehe Bd. 2. und die Anwendung der Pflanzen- und Thier-Kohle siehe bei diesen Artikeln.

## *Kohlenstoff und Sauerstoff.*

§. 580. Der Kohlenstoff verbindet sich bei gewöhnl. Temperatur nicht mit dem Sauerstoff der Luft, ist an der Luft unveränderlich; in der Glühhitze verbrennt er, Diamant, Graphit u. Anthracit schwierig in starker Weifsglühhitze. Pflanzenkohle, weniger Thierkohle, verbrennen weit leichter. — Frischgeglühte und zartgepulverte Kohle erhitzt sich aber, in grofsen Massen der Luft dargeboten, leicht bis zur Entzündung [Selbstentzündung der Kohle — s. auch S. 46 Note. — Entzündung der Kohle durch Reibung und Schlag]); in der Weifsglühhitze hat er die gröfste Affinität zum Sauerstoff (dient darum zur Reduction der meisten Oxyde in der Hitze). — Es sind 5 Oxydationsstufen des Kohlenstoffs genau bekannt, wovon zwei gasförmig sind, nämlich *Kohlenoxyd* und *Kohlensäure.*

### *Kohlenoxydgas.* Formel: CO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = | 76,44 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Kohlenoxyd | = | 176,44 |

*Synonyme.* Oxydum carbonicum, kohligsaures Gas, ehedem fälschlich oxydirtes Kohlenwasserstoffgas genannt.

Dieses Gas wurde 1799 von *Priestley* und *Woodhous* entdeckt, spätere Chemiker erforschten dessen Natur genauer.

Man erhält es beim unvollkommenen Verbrennen der Kohle, oder indem man Kohlensäure durch in einer Röhre glühende Kohlen streichen läfst, oder wenn Kohle mit Metalloxyden, welche den Sauerstoff schwierig fahren lassen, in verschlossenen Gefäfsen geglüht wird; desgleichen beim Glühen kohlensaurer fixer Alkalien (Kali, Natron, Kalk, Baryt u. s. w.) mit Kohle oder Eisen in verschlossenen Gefäfsen. — Das Gas wird über Wasser aufgefangen. — Kohlenoxyd bildet sich ferner beim Erhitzen von Ameisensäure und Kleesäure mit Vitriolöl, oder bei trockener Destillation derselben, so wie sehr vieler anderer organischer Körper.

*Eigenschaften.* Farblosdurchsichtiges Gas von 0,9722 spec. Gew., atmosphär. Luft = 1 angenommen; geschmacklos, von schwachem eigenthümlichen

Geruch; weder sauer noch basisch reagirend; verhält sich in manchen Beziehungen als ein einfacher Körper, als *Radikal*, brennbar, verbrennt, an der Luft entzündet, mit schwacher blauer leckender Flamme; unterhält nicht das Verbrennen. Unathembar. Thiere ersticken sogleich darin; auch mit viel atmosphärischer Luft eingeathmet leicht tödtlich wirkend. (Gefährlichkeit langsam verglimmender Kohlen in eingeschlossenen Räumen.) — Von Wasser wird es nur wenig absorbirt. — Nicht officinell.

### *Kohlensäure (acidum carbonicum).* Formel: $CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = | 76,44 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |

*Synonyme.* Luftsäure, fixe Luft, Kreidesäure, künstliche Luft, Mineral- oder wilder Geist, Mostgas.

*Paracelsus* und *van Helmont* kannten die Kohlensäure schon, ersterer nannte sie wilden Geist, verwechselte sie aber noch mit der atmosphärischen Luft, letzterer nannte sie wildes Gas; *Keir* erkannte zuerst ihre saure Natur, *Boyle* und *Wren* untersuchten sie 1664; *Black*, *Bergman*, *Priestley* u. A. bewiesen später ihre Eigenthümlichkeit; *Lavoisier* lehrte 1776 zuerst ihre Zusammensetzung.

Die Kohlensäure kommt häufig in der Natur vor. In der Luft ist ungefähr 0,0005 enthalten. In gröſserer Menge sammelt sie sich oft an tiefern Orten, in Kellern, mehreren Gruben (böser Schwaden). Im Wasser, besonders in mehreren Mineralwässern ist sie häufig vorhanden; ferner an Basen, besonders Kalk, gebunden bildet sie ganze Gebirgslager; in einigen musirenden organischen Flüssigkeiten, Wein, Bier u. s. w.

Die Kohlensäure bildet sich beim vollkommenen Verbrennen der Kohle (§. 580) oder kohlenhaltiger Substanzen, des Kohlenoxydgases, in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas; bei der Zerlegung sauerstoffhaltiger Substanzen durch Kohle, z. B. beim Kochen von Schwefel- oder Salpetersäure mit Kohle, beim Verpuffen salpeter- oder chlor-saurer Salze mit Kohle oder einem kohlenhaltigen Körper, bei der Reduction vieler schwerer Metalloxyde (z. B. Kupferoxyd) mit Kohle, bei der trockenen Destillation organischer Materien und Gährung. Lebende Pflanzen entwickeln Nachts Kohlensäure. Beim Athmen der Thiere entwickelt sich Kohlensäure.

§. 581. Die gasförmige Kohlensäure wird bereitet, indem man in einer Entbindungsflasche kohlensauren Kalk (Kreide, Marmor u. s. w.), kohlensaures Kali oder ein anderes kohlensaures Salz mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w. übergieſst und das Gas über warmem Wasser, Salzwasser oder Quecksilber auffängt, oder man fängt das sich bei der geistigen Gährung (Wein- oder Bier-Bereitung) entwickelnde Gas auf. (S. Hydrothiousäure-Bereitung S. 277.)

*Erklärung.* Wenn Schwefelsäure oder eine andere starke Säure mit einem kohlensauren Salze zusammenkommen, so wird letzteres zerlegt, die hinzugesetzte Säure verbindet sich mit der Base und scheidet die Kohlensäure aus, welche im freien Zustande Gasform annimmt, als solches entweicht, und im pneumatischen Apparate aufgefangen werden kann. Bei der Gährung *erzeugt* sich neben andern Produkten auch Kohlensäure, die auf gleiche Weise aufgefangen wird. Die Aetiologie beim Vorgang der Gährung kann aber erst später entwickelt werden.

§. 582. Die *Eigenschaften* der gasförmigen Kohlensäure

sind: Es ist ein farbloses Gas von 1,5245 *) spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 oder 1,375, Sauerstoffgas als 1 angenommen, also 542mal leichter als Wasser, 1 Kubikzoll wiegt ungefähr ½ Gran.

### *Flüssige und feste wasserfreie Kohlensäure.*

Wenn das kohlensaure Gas bei 0° R. auf $^1/_{36}$ seines Volumens zusammengepreſst wird, so verdichtet es sich zu einer wasserhellen ausnehmend flüssigen und flüchtigen Flüssigkeit; *Faraday.* Spec. Gew. bei 0° R. 0,83, bei — 16° R. 0,90, bei + 24° R. 0,60, dehnt sich unter allen Körpern am stärksten durch Wärme aus von 0° bis 24° R., um $^{116}/_{266,67}$ seines Volumens bei 0°. Die Tension der flüssigen Kohlensäure bei 0° ist 36 Atmosphären, bei 24° 73 Atmosphären; in einem eingeschlossenen Raume ist das Gas, welches die flüssige Kohlensäure beim Erwärmen bis auf 24° bildet, 4mal dichter als bei 0°; im flüssigen Zustande ist die Säure mit Wasser und fetten Oelen nicht mischbar, löslich hingegen in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Steinöl; Kalium zerlegt die flüssige Säure unter Aufbrausen, Eisen und Zink werden davon nicht bemerklich angegriffen.

Wenn man die feine Spitze einer starken Glasröhre, worin flüssige Kohlensäure enthalten ist, abbricht und die Röhre umkehrt, so wird sie mit auſserordentlicher Heftigkeit ausgetrieben, ein in diesen Strom flüssiger Kohlensäure gehaltener Thermometer sinkt unter 72° R. herab und das Quecksilber gefriert, in dem Gasstrom der flussigen Säure bemerkt man die Bildung eines weiſsen dicken Nebels, welcher, wenn man ihn in ein trockenes Glasgefäſs treten läſst, sich in Gestalt von festen weiſsen Flokken an die Wände anlegt; diese Substanz ist wasserfreie feste Kohlensäure, durch den bei dem Uebergang der flüssigen Kohlensäure in Gas bewirkten auſserordentlichen Kältegrad zum Krystallisiren gebracht. Diese feste Kohlensäure erhält sich einige Minuten an der Luft, und verdampft nach und nach; werden die Krystalle mit Aether gemischt, so verhält es sich wie ein flussig gewordenes Gas; in dem Gasstrom dieser Mischung gefrieren bedeutende Quantitäten Quecksilber in wenigen Secunden. *Thilorier.*

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der flüssigen Kohlensäure ist die ungeheure Ausdehnung, welche sie durch die Wärme erleidet, eine Ausdehnung, welche 4mal gröſser ist als die, welche die atmosphärische Luft durch dieselbe Anzahl von Wärmegraden erfährt, und das in der festgewordenen Kohlensäure verhältniſsmäſsig so unendlich kleinere Streben, als das der flüssigen, wieder Gasform anzunehmen.

Das Gas hat einen stechenden Geruch, ist weder brennbar noch verbrennend (ein Licht erlöscht darin augenblicklich), unathembar (Thiere sterben darin schnell. Vorsicht in Kellern, worin gährender Wein u. s. w. liegt, in Behältern, wo Kohlen verbrennen. Anwendung von Kalkmilch, Ammoniak, um diese Orte zu reinigen. — Doch ist es in Verbindung mit hinreichend atmosphärischer Luft, z. B. 20 Volumina mit 1 Volumen Kohlensäure gemengt, athembar und soll Lungenschwindsüchtigen dienlich seyn, auch wendet man es als Luftbad an.) Das Gas röthet schwach feuchtes Lakmus, die Röthung verschwindet an der Luft. — Beim Verbrennen von reinem Kohlenstoff in Sauerstoffgas wird das Volumen des letzteren nicht geändert, und man kann deshalb die Zusammensetzung der Kohlensäure leicht finden; wenn man von dem Gewicht eines gewissen Volumens Kohlensäure (oder von

*) Vergl. auch *Buff* in *Poggendorffs* Annalen Bd XXII S. 252.

seinem spec. Gewichte) das Gewicht eines gleichen Volumens Sauerstoff (oder sein spec. Gewicht) abzieht, so hat man die Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff, die sich mit einander verbunden haben (s. S. 71).

Die Kohlensäure zersetzt sich schwierig durch fortgesetztes Elektrisiren. Mit Wasserstoffgas, Kohle oder Metallen geglüht, wird sie partiell desoxydirt (s. die Bildung des Kohlenoxydgases S. 314). — Einige leichte Metalle, wie Kalium, zersetzen, beim Glühen damit, einen Theil vollständig; desgleichen Phosphor und Boron und Zink und Silicium, wenn diese Substanzen mit einem kohlensauren Alkali geglüht werden.

### *Kohlensäure und Wasser.*

§. 583. Die Kohlensäure wird vom Wasser absorbirt, dieses nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck sein gleiches Volumen auf. Durch verstärkten Druck lassen sich 2—3 Volumina Kohlensäure mit 1 Volumen Wasser vereinigen — *Kohlensaures Wasser.* — Man bereitet dieses, wie die wässerige Hydrothionsäure (S. 278), durch Hineinleiten des nach §. 581 entwickelten Gases in mit kaltem Wasser gefüllte Flaschen, die bis $^2/_3$ damit angefüllt werden, und verfährt übrigens wie dort angegeben ist. Eine Hauptbedingung ist hierbei, dafs das Wasser vollkommen frei von atmosphärischer Luft, d. h. wohl ausgekocht ist. — Oder man füllt Flaschen auf die S. 183 angegebene Art mit Kohlensäure, welche zum medicinischen Gebrauch am besten durch die geistige Gährung erzeugt wird, weil die aus Kreide erhaltene zum Theil einen unangenehmen Beigeschmack hat. Die Flaschen taucht man mit abwärts gekehrter Oeffnung unter reines Wasser, und stellt sie 24—48 Stunden an einen kühlen Ort, die Luft wird vom Wasser eingesaugt, dieses steigt in die Flaschen und wandelt sich in kohlensaures um, welches, wohl verschlossen, an einem kühlen Ort aufbewahrt werden mufs. (Eine Vorrichtung zur Bereitung des kohlensauren Wassers hat *Berzelius*, dessen Chemie Bd. II. S. 96 beschrieben, Taf. III. daselbst ist sie abgebildet.) Soll mehr als das gleiche Volumen Gas mit dem Wasser verbunden werden, so mufs es mittelst Druckwerken mit Gewalt hineingeprefst werden. — Das kohlensaure Wasser hat den stechend säuerlichen Geruch des Gases und einen prickelnden erfrischenden angenehm stechend säuerlichen Geschmack, reagirt wie das Gas. Es verliert die Säure sehr leicht, Erhitzung, Luftverdünnung, Schütteln oder auch nur längeres Aussetzen an die Luft sind hinreichend, die Kohlensäure ganz oder gröfstentheils entweichen zu machen. Eben so entweicht sie zum Theil unter Aufbrausen, wenn Salze oder Zucker u. s. w. in dem kohlensauren Wasser gelöst werden.

Die *Prüfung* auf seine Güte ist aus dem Erwähnten leicht. Der Geschmack und Geruch zeigt am besten den Gehalt an Kohlensäure. Fade schmeckendes Wasser ist unbrauchbar.

*Medicinische Anwendung.* Das kohlensaure Wasser wird als erfrischendes Getränke bei geeigneten Krankheiten und zum Baden angewendet. Die natürlichen *Säuerlinge*, deren künstliche Bereitung später angegeben wird, wirken vorzüglich vermöge ihrem Kohlensäure-Gehalt. — Hierher gehört noch die *Potio Riveri*, *Soda Water*: ein Gemenge oder Gemische verschiedener Säuren (Weinsteinsäure, Citronensäure) mit einem kohlensauren Salze (kohlensaurer Magnesia, kohlensaurem Kali oder Natron), welches während der Entwickelung der Kohlensäure gewonnen wird.

§. 584. Die Kohlensäure verbindet sich ferner mit vielen Basen und bildet damit die *kohlensauren Salze.* — Der all-

gemeine Charakter der kohlensauren Salze ist: Sie sind im neutralen Zustande meistens unlöslich oder schwerlöslich in reinem Wasser, die kohlensauren reinen Alkalien ausgenommen; sie hebt die alkalischen Eigenschaften der Alkalien nicht vollständig auf. In ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 2, in den sauren wie 1 : 4. Die unlöslichen kohlensauren Salze sind aber in kohlensaurem Wasser mehr oder minder löslich. Sie werden durch die meisten Säuren zerlegt, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Die löslichen kohlensauren Salze geben mit Kalk- und Baryt-Wasser weifse Niederschläge. Sie zerlegen viele Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft, wobei unlösliche kohlensaure Verbindungen erzeugt werden. Noch vor der Rothgluhhitze verlieren sie ihre Säure bis auf das einfachkohlensaure Kali, Natron und Baryt (Lithon und Strontian).

*Kleesäure, Krokonsäure, Honigsteinsäure* bestehen im hypothetisch freien Zustande ebenfalls nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff, da sie aber mit aller Wahrscheinlichkeit als Zusammensetzungen eines binären Radikals CO mit Sauerstoff oder als dessen Zersetzungsprodukte betrachtet werden können, so werden sie bei den Verbindungen der zusammengesetzten Radikale abgehandelt werden.

## *Kohlenstoff und Wasserstoff.*

§. 585. Die durch Glühen stickstofffreier organischer Substanzen erhaltene Kohle enthält nach den genauesten chemischen Versuchen immer noch etwas Wasserstoff chemisch gebunden, der ihr durch das anhaltende Glühen nicht völlig entzogen werden kann.

Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich die Pflanzenkohle aus einem leichten Holz (Lindenholz) wie §. 443 angegeben wurde. Kork gibt eine äufserst zarte lockere Kohle, die vorzüglich zu Zahnpulver tauglich ist. Kienrufs gibt eine sehr fein zertheilte ziemlich reine Kohle, desgleichen die bei der Aetherbereitung nach älterer Methode erhaltene Weingeistkohle; beide müssen in einem verschlossenen Tiegel wohl durchgeglüht werden, und man mufs die Kohle nach dem Erkalten sogleich in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahren.

Aufser dem §. 579 angegebenen, hat die Kohle noch die merkwürdige Eigenschaft, im frischgeglühten Zustande alle Gasarten und Dämpfe in grofser Menge einzusaugen, die Gerüche und viele organische Farben zu zerstören oder abzuscheiden. Diese Eigenschaft hängt aber zum Theil von ihrem Aggregatzustande ab; eine mäfsig feinporöse Kohle ist die tauglichste, ist sie zu dicht oder zu grobporös, so wirkt sie wenig. Nach *Bussy* (Journ. de pharmacie, Avril 1822) wird ihre entfärbende Eigenschaft durch *Glühen mit Kali* überaus erhöht. (Man glüht feingepulverte Kohle, mit dem doppelten oder 3fachen Gewicht Pottasche vermengt, und laugt sie aus; wiederholt man die Operation, so gewinnt die Kohle noch mehr an entfärbender Kraft.) — Wegen dieser Eigenschaft findet die Kohle eine wichtige Anwendung in der Pharmacie. Man bedient sich ihrer zum Entfuseln des Branntweins. (Im Gros-

sen wird sie angewendet, um übelriechendes Wasser trinkbar zu machen [*Smith* und *Cuchet's* Filtrirapparat, siehe *Berzelius* Lehrbuch der Chemie Bd. 1. S. 274]; sie hält die Fäulniſs auf, dient also auch um Fleisch u. s. w. frisch zu erhalten); ferner um gefärbte Flüssigkeiten, Salzlaugen u. s. w. zu entfärben. — Man hat hierbei zu beachten, daſs leichte Kohle, namentlich von Fichten-, Tannholz, das Vermögen, Flüssigkeiten den Geruch (Fusel) zu entziehen, in einem höheren Grade besitzt, als Kohle von schweren Holzarten, welche sich besser zum Entfärben gefärbter Flüssigkeiten eignet. Diejenigen Gase werden von der Kohle am schnellsten und in gröſster Menge eingesaugt, deren Elasticität am geringsten ist, vorzugsweise diejenigen, welche durch Druck oder Abkühlung ihre Elasticität verlieren und flüssig werden; hierher gehören: Ammoniakgas, Salzsäure, schweflige Säure, während Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoffgas in bei weitem geringerer Menge verdichtet werden. Aus diesem Grunde absorbirt die Kohle Dämpfe leichter wie Gase, und da jede riechende Flüssigkeit betrachtet werden kann als eine Auflösung eines Dampfes in einer Flüssigkeit, so läſst sich daraus ihre geruchzerstörende Eigenschaft erklären. Beim Liegen an der Luft absorbirt die frischgeglühte Holzkohle 12—18 pCt. von ihrem Gewicht, theils Wasserdampf, theils Luft, und ihr Vermögen andere Gasarten oder Dämpfe einzusaugen, wird dadurch ausnehmend geschwächt oder ganz aufgehoben. Auch als Arzneimittel wird die Pflanzenkohle gebraucht, sowohl innerlich als äusserlich. (Vgl. Mag. f. Pharm. Bd. 21. S. 81. und Bd. 22. S. 66.)

**§. 586.** Der Kohlenstoff bildet ferner mit Wasserstoff theils *gasförmige*, theils *tropfbarflüssige* und theils *feste* Verbindungen nach festen stöchiometrischen Verhältnissen, in zum Theil sehr merkwürdig abweichender Form bei gleicher Zusammensetzung, die weder sauer noch basisch reagiren, zum Theil jedoch gleichsam als Basen auftreten, und sehr verbrennlich sind.

### 1) *Halb Kohlenwasserstoff.*

*Synonyme.* Kohlenwasserstoffgas im Maximum, schwere brennbare Luft, Sumpfluft, feuriger Schwaden. — Findet sich in Sümpfen und Kohlenbergwerken. — Bildet sich beim Auflösen kohlenhaltigen Eisens in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, bei der trockenen Destillation organischer Körper, und beim Faulen derselben. Es ist immer mit mehr oder weniger Kohlensäure, Kohlenoxydgas und (dem folgenden) ölbildenden Gas gemengt, von denen es durch Behandeln mit Kalkwasser, Kalium und Chlor zum Theil befreit wird. Reiner wird es erhalten, wenn Steinkohlengas durch eine glühende Röhre getrieben wird. Am reinsten erhält man es, wenn man Sumpfluft in stehenden Wässern (Sümpfen) auffängt.

*Eigenschaften.* Ein farbloses Gas von schwachem eigenthümlich-widerlichem Geruch, geschmacklos; sein spec. Gewicht ist 0,5555, atmosphärische Luft = 1 angenommen; nicht athembar, unterhält nicht das Verbrennen, ist aber selbst sehr verbrennlich und brennt angezündet mit sehr heller gelblicher Flamme, explodirt heftig mit Sauerstoffgas und bildet beim Verbrennen Wasser und, je nach den Mengenverhältnissen der Gasarten, Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Auch mit Chlorgas gemengt läſst es sich entzünden. Es bildet sich Salzsäure unter Absatz von Kohle. — Die Bestandtheile sind 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff. — Ein Vol. Kohlenstoffdampf und 2 Vol. Wasserstoff bilden 1 Vol. Kohlenwasserstoff, also verschwinden $\frac{2}{3}$ Volumen. — Wasser absorbirt $\frac{1}{27}$ seines Volumens. — Nicht officinell.

### 2) *Einfach Kohlenwasserstoff.*

Dieses existirt

a) Als *ölerzeugendes Gas.*

*Synonyme.* Oelbildendes Gas; Kohlenwasserstoff im Minimum.

*Bondi, Deyman, Troostwyk, Louwerenburgh* und *Brodlick* entdeckten dieses Gas 1794. — Man erhält es bei der trockenen Destillation vieler organischen Körper (Fetten u. s. w.), beim Erhitzen der Steinkohlen, Torf, oder beim Erhitzen von Weingeist oder Aether mit überschussiger Schwefelsäure.

*Darstellung.* 1 Theil Alkohol wird mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer mit einer Entbindungsröhre versehenen geräumigen Retorte zum Kochen erhitzt, das sich entwickelnde Gas durch Wasser oder Kalkmilch geleitet, wodurch es von der beigemischten schwefligen Säure gereinigt wird und über Wasser aufgefangen.

*Erklärung.* Wenn Weingeist mit Schwefelsäure in grofsem Uebermaafs erhitzt wird, so kann man annehmen, dafs diese demselben Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs entzieht, wo beide Wasser bilden, und dafs der übrige Kohlenstoff und Wasserstoff zu ölbildendem Gas zusammentreten. Diese Erklärung ist sehr unvollständig, denn sie umfafst weder die Bildung von schwefliger Säure, welche hierbei stets auftritt, noch die Entstehung einer Menge unbekannter Produkte, wie eine schwarze gallertartige Masse, welche zurückbleibt, und die Bildung einer eigenthümlichen Säure, welche weder Aether(Wein)schwefel- noch Aetherunterschwefelsäure ist. Man weifs nur soviel, dafs sich in der ersten Zeit der Entwicklung keine Kohlensäure bildet, woher es wahrscheinlich wird, dafs die Desoxydation der Schwefelsäure zu schwefliger Säure auf Kosten von einem Theil Wasserstoff des Aethers oder Weingeistes geschicht.

*Eigenschaften.* Ein dem vorhergehenden ähnliches farbloses Gas von 0,9722 spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 angenommen, oder 0,875, wenn Sauerstoff = 1 angenommen wird. Hat einen starken und unangenehmen Geruch. Sehr verbrennlich, brennt, an der Luft entzündet, mit noch stärker leuchtender blafsgelber Flamme (Steinkohlengas, Oelgas, zum Theil). Unathembar, wirkt äufserst tödtlich auf Thiere. — Bestandtheile: 1 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff. — Gleiche Volumina Wasserstoff und Kohlenstoffdampf treten bei der Bildung dieses Gases zu $\frac{1}{2}$ Vol. zusammen, die Verdichtung ist also hier 4fach. — Wird es mit 3 Volumen Sauerstoff gemengt und entzündet, so verpufft es unter äufserst heftiger Explosion, wobei selbst starke Gefäfse leicht zerschmettert werden, hierbei entstehen 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Wasserdampf, der sich bei Abkühlung zu Wasser verdichtet. — Wasser verschluckt ungefähr $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ Vol. ölbildendes Gas, bei gewöhnlicher Temperatur. — Mit Chlor bildet es eine ölartige Verbindung (daher sein Name), welche der officinellen schweren Salznaphtha etwas ähnlich ist. Deshalb der Pharmacent Kenntnifs von diesem Gas haben mufs. (Siehe Aldehydenchlorid.)

Hierher gehören noch folgende aus *Kohlenstoff* und *Wasserstoff* bestehende Verbindungen, welche die nämliche procentische Zusammensetzung wie das ölbildende Gas haben.

b) *Faraday's doppelt Kohlenwasserstoff* (siehe Chemie der zusammengesetzten Radikale unter Produkte der trockenen Destillation organischer Materien).

c) *Aetherol,* Weinöl (s. Zersetzungsprodukte des Alkohols).

d) *Aetherin* (Weinölcampher) ebendaselbst.

e) *Rosenstearopten* (flüchtige Oele).

f) *Wachsöl* } Zersetzungsprodukte der trockenen Destillation
g) *Paraffin* } organischer Materien.

h) *Ceten.*

l) *Cautschucköl (Gregory)* s. wie bei f.
k) *Eupion* (s. wie bei f.)

Sodann folgende Verbindungen, von welchen die beigesetzte Formel die procentische Zusammensetzung repräsentirt:

*Benzol* (Benzin) C H (s. Zersetzungsprodukte der Benzoesäure).
*Naphthalin* $C_5$ $H_4$ (s. Zersetzungsprodukte der trockenen Destillation organischer Materien).

*Terpentinöl* {Dadyl, Peucyl} flüchtige Oele)
*Citronenöl*
*Copaivabalsamöl*
*Wachholderbeerenöl* — empirische Formel für alle diese Oele $C_5$ $H_4$.
*Limonenöl*
*Sadebaumöl*
*Schwarzpfefferöl*
*Gewürznelkenöl*

*Steinöl* (ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen).

## *Kohlenstoff und Stickstoff.*

§. 587. Als Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff werden hier die *thierische Kohle*, das *Cyan*, *Paracyan* und *Mellon* abgehandelt.

### *Thierische Kohle (Carbo animalis).*

*Synonyme.* Schwarzgebranntes Elfenbein (ebur ustum nigrum), Beinschwarz, Blutkohle (carbo sanguinis).

§. 588. Die thierische Kohle erhält man aus stickstoffhaltigen thierischen Theilen, Knochen, Klauen, getrocknetem Fleisch, getrocknetem Blut u. s. w., auf die beim Verkohlen (S. 187) und der trockenen Destillation (S. 181) angegebene Art. Die *Eigenschaften* der Thierkohle sind denen der Pflanzenkohle (S. 318) zum Theil gleich; theils ist sie schwarz und porös (Knochenkohle), theils dicht glasigt, schwarz und zum Theil metallglänzend (Blutkohle). Geschmack- und geruchlos; unlöslich, feuerbeständig u. s. w., wie die Pflanzenkohle. In der Regel ist die Thierkohle weit schwieriger verbrennlich als die Pflanzenkohle, sie erlischt meistens, wenn sie angezündet ist, von selbst, wenn nicht beständig Wärme zugeleitet wird (in grofsen Massen angezündet, brennt aber Knochenkohle fort und gibt beträchtlich Hitze.) — *Bestandtheile.* Kohlenstoff und Stickstoff. Nach *Döbereiner* enthält die geglühte Thierkohle 2 At. Stickstoff u. 6 At. Kohlenstoff?? *Bussy* zeigte jedoch, dafs sich der Stickstoff durch wiederholtes Glühen mit Kali völlig abscheiden lasse. Die Knochenkohle enthält aufserdem sehr viel basisch phosphor- und kohlensauren Kalk, ferner etwas Kochsalz, phosphor- und kohlensaures Natron, so wie Schwefel- und Cyancalcium; man befreit sie von letzteren Beimischungen durch Kochen des Pulvers mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser, und Auswaschen; *Franz Döbereiner.* — In ihrer farbe- und geruch-zerstörenden Eigenschaft übertrifft sie meistens

die Pflanzenkohle, doch kommt es auch hier auf den Aggregatszustand an; poröse Knochenkohle wirkt kräftig, während die gewöhnliche Blutkohle fast ganz unwirksam ist. Letztere erhält aber Wirksamkeit, wenn sie im vertheilten Zustande mit Substanzen geglüht wird, die sie auflockern, vorzüglich durch Glühen mit Pottasche, wo ihre entfärbende Kraft um das 50fache vermehrt wird (man verfährt auf die S. 318 angegebene Art). Aus dem Grunde ist die zur Bereitung der Blutlauge verwendete Kohle, die bei der Fabrikation des Berlinerblaues als Nebenprodukt erhalten wird, sehr wirksam. (Anwendung derselben, so wie der Knochenkohle, zum Zuckerraffiniren und Reinigen des Holzessigs s. Mag. f. Pharm Bd. 11. S. 47. Bd. 14. S. 381. u. Bd 15. S. 178 – Ueber *Dumont's* Filtrir-Apparat mit thierischer Kohle s. Mag. für Pharm. Bd. 31. S. 266.) Man hat zu beachten, dafs Flüssigkeiten, welche von animalischen Materien herrühren, leicht und schnell von Holzkohle, und sehr schwer oder gar nicht von Thierkohle entfärbt werden. — Eine vortreffliche Blutkohle zum Entfärben von Flüssigkeiten erhält man, wenn 4 Theile frisches Blut und 1 Theil gewöhnliche Pottasche in einem eisernen Kessel bis zur Trockne abgedampft, und die Masse sodann zum starken Rothglühen, bis kein Rauch und keine Flamme mehr bemerkbar ist, geglüht wird. Die geglühte Masse wird nun mit Wasser ausgekocht, aufs sorgfältigste ausgewaschen, sodann mit Salzsäure ausgekocht, bis zur Entfernung aller Säure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Wenn man die geglühte Masse mit Salzsäure behandelt, ehe alles Alkali entfernt ist, so wird die Blutkohle mit Berlinerblau verunreinigt. Die Behandlung mit Salzsäure ist unerläfslich, weil sonst die Blutkohle mit Eisenoxyd verunreinigt wird, welches sich bei ihrer Anwendung zum Entfärben saurer Flüssigkeiten auflösen würde. — Die Thierkohle zersetzt auch viele Metallsalze in ihren wässerigen Lösungen durch Digestion, und zwar werden nach *Geiger's* Erfahrung alle Metalle, welche mit Cyan oder Blausäure unlösliche Verbindungen bilden, ausgeschieden, wie *Kupfer, Eisen, Blei* u. a., während diejenigen, welche lösliche Cyanverbindungen bilden, wie *Quecksilber*, nicht ausgeschieden werden. Entzieht einer wässerigen Auflösung das Iod. — Eine für die Pharmacie nicht unwichtige Thatsache! Denn man kann wässerige Salzlösungen, schwache Säuren u. s. w. durch blofse Digestion mit thierischer Kohle von schädlichen Metallen befreien. Bei neutralen Lösungen wendet man die gewöhnliche, aber nach *Döbereiner* (siehe oben) gereinigte, Knochenkohle (ebur ustum nigrum) an; bei Säuren mufs die Kohle durch Digestion mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, von ihren Salzen völlig befreit und wieder geglüht werden. (Vergl. auch *Graham* im Mag. für Pharm. Bd. 32. S. 283.) — Die thierische Kohle entzieht den Flüssigkeiten auch, aufser dem Farbestoff, andere organische Substanzen; so raubt sie z. B. manchen bittern und süfsen Pflanzenauszügen alle Bitterkeit und alle Süfsigkeit, worauf bei ihrer Anwendung als Reinigungsmittel wohl zu achten ist!

*Medicinische Anwendung.* Die thierische Kohle wurde schon sehr lange als Arzneimittel angewendet. Es gehören dahin die ehedem gewöhnlichen verkohlten Thiere und deren Theile, als: *gebrannte Maulwürfe, Schwalben, Zaunkönige, Kröten* u. s. w., auch *gebrannte Schuhsohlen* gehören hierher. Aufser Stickstoffkohle enthalten diese Substanzen auch Cyanmetalle (Cyancalcium u. s. w.) — In neuern Zeiten wird *stark* bis zur dunkeln Kaffeebräune in verschlossenen Gefäfsen *geröstetes Fleisch mit den Knochen* (Kalbsrippen) als *Carbo animalis* (?) gegen Kröpfe u. s. w. innerlich gegeben. — Wird die Thierkohle mit Kali geglüht und ausgelaugt, so liefert sie die Blutlauge, welche zur Bereitung des Berlinerblaues dient. Die übrige Anwendung s. o.

§. 589. Die *Badeschwammkohle (Carbo Spongiae)*, gebrannte Schwämme (Spongiae combustae), ist noch gebräuchlich. Die von den steinigten Concretionen befreiten Badeschwämme werden in einem bedeckten eisernen oder irdenen Topf u. s. w.

verkohlt. — Die rückständige Kohle wird nach dem Erkalten gepulvert und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Diese Kohle unterscheidet sich von der gewöhnlichen Thierkohle, dafs sie *Iod* enthält. — Nach einigen ältern Vorschriften sollen die Schwämme nur stark geröstet werden, bis sie sich pulvern lassen. Diese enthalten noch veränderte (brenzliche) organische Substanzen, wohl auch mehr Cyan-Verbindungen.

Man wendet sie zur Vertreibung der Kröpfe an; entweder als Pulver, mit Zucker und Gewürzen (*pulv. strumalis*), oder es wird eine wässerige Abkochung davon gemacht (*aqua strumalis*). Die in der Schwammkohle enthaltenen Salze, unter andern Iodmetalle, werden von dem Wasser gelöst. Ihre eigenthümliche Wirkung verdankt sie wohl nur diesen Iodverbindungen (?). Die blos gerösteten Schwämme möchten kräftiger wirken.

Ehedem wurde der verkohlte *Blasentang* (*Fucus vesiculosus*), *Seeeiche*, unter dem Namen *vegetabilischer Mohr* (*aethiops vegetabilis*), zu gleichem Zweck verwendet. Mit Unrecht ist diese stark iodhaltende Kohle später aufser Gebrauch gekommen.

*Cyan* (zusammengesetztes Radikal). Formel: C N.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Stickstoff | = | 88,52 |
| 1 At. Kohlenstoff | = | 76.44 |
| 1 At. Cyan | = | 164,96 |

2 At. Cyan $C_2$ $N_2$ sind gleich 1 Aeq. Cyan.

*Synonyme.* Cyanogen, Blaustoff, Radikal der Blausäure.

*Gay-Lussac* entdeckte 1815 das Cyan. — Es bildet sich beim Glühen von Stickstoffkohle mit fixen Alkalien in geschlossenen Gefäfsen; beim Glühen von Salmiak, Kohle, oder Reisblei mit fixen Alkalien; beim Hinüberleiten von Ammoniak, Stickgas oder atmosphärischer Luft über ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, u. s. w. (Vergl. besonders *Desfosses* im Mag. für Pharm. Bd. 24. S. 55.) Ferner beim Erhitzen von kleesaurem Ammoniak und beim Glühen eines ammoniakhaltigen kleesauren Metallsalzes; *Döbereiner*.

§. 590. Das Cyan erhält man durch gelindes Erhitzen von Cyan-Quecksilber in einem pneumatischen Apparate. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Hiebei verflüchtigt sich sowohl das Cyan als Gas, so wie das Quecksilber als Dampf, der sich im kältern Raum zu Tropfen verdichtet; etwas Cyanquecksilber sublimirt auch, und es bleibt immer mehr oder weniger eines schwarzen glänzenden kohlenartigen Körpers zurück. — Es ist ein farbloses Gas von 1,8064 spec. Gewicht. Durch starke Erkältung und Druck (3 — 4 Atmosphären) kann man es tropfbarflüssig, selbst fest darstellen, die Flüssigkeit ist farblosdurchsichtig, von 0,9 spec. Gewicht, sehr flüchtig. Riecht eigenthümlich durchdringend stechend, der Blausäure etwas ähnlich; brennbar, verbrennt, an der Luft entzündet, mit karmoisinrother Flamme; mit Sauerstoffgas das Gas gemengt, und entzündet, verpufft es äufserst heftig, wobei die Eudiometer leicht zerschmettert werden. Unathembar; wirkt giftig. — Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 4½ Vol., es erhält dadurch den Geruch des Gases, und einen eigenthümlichen stechenden Geschmack; röthet Lakmus, die Röthung ver-

schwindet an der Luft. In Alkohol ist es weit löslicher. — Die Verbindung des Cyans siehe *Chemie der zusammengesetzten Radikale.*

Die wässerige Lösung des Cyans ist sehr leicht zersetzbar; es bildet sich durch freiwillige Zersetzung Kohlensäure (vielleicht Ameisensäure, *Geiger?*), Blausäure, Cyansäure und Ammoniak, unter Absatz einer flockigen braunen Substanz.

Bis jetzt ist das Cyan nicht officinell, macht aber die Basis der Cyan- und Blausäure aus, und bildet mit *Metallen*, zuweilen unter Feuerentwicklung, zum Theil officinelle *Cyanmetalle*, welche gewöhnlich blausaure Salze genannt werden. Diese Cyanmetalle sind mit den analogen Chlor-, Brom- und Iod-Metallen zum Theil isomorph. Das Cyan verhält sich *wie ein einfacher Körper*, und zeigt in seinem Verhalten viele Analogie mit Chlor, Brom, Iod, auch Schwefel. Es erleidet auch in diesen Verbindungen durch Einwirkung von Wärme, Wasser, Säuren und Basen die mannigfaltigsten Veränderungen, welche mitunter zu den merkwürdigsten in der Chemie gehören!

## *Paracyan.*

Wenn Behufs der Darstellung des Cyangases, Cyanquecksilber durch die Hitze zersetzt worden ist, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, dessen procentische Zusammensetzung die nämliche ist, wie die des Cyans. Die bei Zersetzung der Blausäure, oder des Cyans mit Wasser entstehende braune Materie liefert nach dem Glühen denselben Körper. *Johnston.* Diese schwarze Materie löst sich in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure auf, und liefert eine Verbindung mit Sauerstoff, worin viermal so viel Stickstoff und Kohlenstoff enthalten ist, als in der entsprechenden Cyanverbindung, woraus hervorzugehen scheint, dafs seine theoretische Zusammensetzung durch $N_8$ $C_8$ ausgedrückt werden mufs.

Ueber *Azulminsäure, Quellsäure* siehe *Chemie der zusammengesetzten Radikale.*

## *Mellon.*

*J. Liebig* (Ann. der Pharm. IX. p. 5).

Das Mellon erhält man nach dem Glühen des *Schwefelcyans*, des *Melams*, *Melamins*, *Ammelins*, *Ammelids*, in Gestalt eines citrongelben Pulvers, welches, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich und zersetzbar durch Säuren und Alkalien ist. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6$ $N_8$, in 100 Theilen 39,36 Kohlenstoff und 60,64 Stickstoff, ausgedrückt. Bei starker Rothglühhitze zerlegt es sich in 3 Vol. Cyangas und 1 Vol. Stickgas; *ist ein zusammengesetztes Radikal.*

## *Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.*

Hierher gehören die Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak.

§. 591. Man kennt drei Verbindungen von Ammoniak mit Kohlensäure: 1) *wasserfreies neutrales*, 2) *wasserhaltiges anderthalbkohlensaures*, und 3) *doppeltkohlensaures Ammoniak.*

### *Wasserfreies kohlensaures Ammoniak.*

Diese Verbindung entsteht, wenn man 1 Vol. kohlensaures Gas zusammentreten läfst mit 2 Vol. Ammoniakgas, es ist ein weifser fester Körper, sublimirbar ohne Zersetzung. Da dieser Körper kein Wasser enthält, so gehört er wahrscheinlich in dieselbe Klasse von Verbindungen mit dem wasserfreien schwefligsauren und schwefelsauren Ammoniak; seine Eigenschaften sind nicht hinlänglich erforscht, man weifs nur, dafs es beim Hinzubringen von Wasser krystallinisch wird, dafs sich Ammoniakgas entwickelt, und dafs es in anderthalb kohlensaures Ammoniak übergeht.

Identisch in seinem Verhalten mit dieser Verbindung ist die folgende:

### *Einfach kohlensaures Ammoniak (Ammoniacum carbonicum.)*

*Synonyme.* Trockenes flüchtiges Laugensalz, Sal Alkali volatile siccum, Sal volatile Salis Ammoniaci, Subcarbonas Ammoniae.

Das flüchtige Laugensalz war wahrscheinlich schon den Arabern bekannt. *R. Lull* kannte im 13ten Jahrhundert schon das flüssige kohlensaure Ammoniak aus Harn, *Basilius Valentinus* wufste im 15ten Jahrhundert die Zerlegung des Salmiaks durch Pottasche. In der ersten Hälfte des 18ten Jahrhunderts beschrieben *Neumann* und *Duhamel* die Zerlegung des Salmiaks mit Kreide genauer. — Das kohlensaure Ammoniak bildet sich bei der Fäulnifs und trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper.

Man erhält bei der Destillation von wohl ausgetrocknetem Hirschhorn ein mit *brenzlichem Thieröl und Blausäure vermischtes wasserfreies kohlensaures Ammoniak (Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum)*, *Hirschhornsalz, Sal volatile Cornu Cervi siccum; Carbonas Ammoniae pyro-oleosus.* Es wird das rohe Salz zum pharmaceutischen Gebrauch nochmals mit Zusatz von zwei Theilen Kreide, oder dem 8ten Theil frisch geglühter Holzkohle sublimirt. — Es bildet weifse, feste und durchsichtige, nicht krystallinische Rinden, welche, mit Wasser schwach benetzt, Ammoniak entwickeln, es zeichnet sich durch seinen Geruch und Geschmack nach ätherischem Thieröl aus. — Durch Destillation von wasserhaltigen thierischen Materien, wie von Blut, Knochen u. s. w. erhält man die folgende Verbindung, oder ein Gemenge davon mit wasserhaltigem Salz.

*Erklärung.* Die genannten thierischen Theile bestehen vorzüglich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Diese Elemente treten in höherer Temperatur zu neuen Verbindungen zusammen, welche bei der Temperatur, wo sie sich bilden, nicht zersetzt werden; es entsteht Ammoniak und Kohlensäure, neben diesen bemerkt man flüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen, Paraffin, Eupion, Naphthalin, Kreosot u. s. w., es entsteht Blausäure. Die flüchtigen Stoffe entweichen zum Theil als Gasarten, zum Theil als Dämpfe, die in der Kälte fest oder tropfbarflüssig werden. Im Rückstand bleibt Stickstoffkohle (S. 321) mit anorganischen Salzen verbunden. Siehe auch die Zerlegung organischer Körper im zweiten Abschnitt.

Das Hirschhornsalz mufs schön weifs seyn, den durchdringenden Geruch des einfach kohlensauren Ammoniaks mit einem Beigeruch von ätherischem Thieröl besitzen.

Die bei der trockenen Destillation wasserhaltiger thierischer Theile zugleich erhaltene wässerige Flüssigkeit enthält

von obigem Salze gelöst. Sie wird, nach Abscheidung von dem brenzlichen Thieröl, nochmals rectificirt und als *flüssiges brenzliches kohlensaures Ammoniak (Liquor Ammoniaci pyro-oleosi)*, *Hirschhorngeist (Spiritus Cornu Cervi, [Sub-] Carbonas Ammoniae*, seu *Ammonicus pyro-oleosus liquidus)*, in Apotheken aufbewahrt, welches eine weingelbe Farbe und den starken Geruch und Geschmack des Hirschhornsalzes besitzt.

Es mufs eine weingelbe klare Flüssigkeit seyn, die den starken Geruch und Geschmack des Hirschhornsalzes besitzt und sich leicht und vollständig beim Erwärmen verflüchtigt. 8 Theile müssen 9 Theile verdünnte Schwefelsäure vollständig sättigen.

Man hat in pharmaceutischen Handbüchern Vorschriften, diese Produkte künstlich aus reinem kohlensauren Ammoniak und ätherischem Thieröl zu bereiten, welches aber darum tadelnswerth ist, weil das durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltene Salz, vorzüglich die Flüssigkeit, zugleich *Blausäure* enthält, also auch in medicinischer Hinsicht ein ganz anderes Produkt ist. Ehe diese Verbindungen nicht *genau* analysirt sind, soll durchaus keine willkührliche Abänderung von der Vorschrift geduldet werden.

Ehedem hatte man auch das aus gefaultem Harn durch Destillation erhaltene unreine, flüssige, kohlensaure Ammoniak unter dem Namen *Spiritus urinae* vorräthig.

*Medicinische Anwendung.* Das trockene Salz gibt man in Pillen (wozu aber keine saure oder basische Substanzen verschrieben werden dürfen, wie die meisten Pflanzenextracte, Alkalien, Erden; auch durch die meisten Mittelsalze wird es zerlegt), Pulverform oder gelöst in Mixturen. Der Hirschhorngeist wird als Tropfen oder in Mixturen gegeben, er wird, wie das Salz, leicht zerlegt.

### *Anderthalb kohlensaures Ammoniak.*

Formel: $3\ C\ O_2,\ 2\ Am,\ 2\ aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Ammoniak | = | 214,74 |
| 3 At. Kohlensäure | = | 829,31 |
| 2 At. Wasser | = | 224,96 |
| 1 At. anderthalb kohlensaures Ammoniak | = | 1269,01 |

Das *reine* anderthalb kohlensaure Ammoniak erhält man durch Zerlegung des Salmiaks, entweder mit Kreide oder mit Pottasche. — 1 Theil Salmiak wird mit 1½ Theilen trockner Kreide genau gemengt, und aus einer mit angepafster Vorlage versehenen Retorte sublimirt. Ebenso verfährt man bei Anwendung der Pottasche.

Das Gemenge von Salmiak und Kreide mufs ziemlich trocken seyn. Es wird der S. 180 beschriebene Apparat angewendet; man gibt anfangs sehr gelindes Feuer, welches nach und nach langsam verstärkt wird, bis zuletzt beim Glühen der Kapelle nichts mehr übergeht. Die Vorlage mufs immer möglichst kalt gehalten werden. Das Salz wird mit einem gekrümmten zugeschärften starken Eisendraht, oder wenn die Oeffnung der Vorlage weit genug ist, mit einem Messer, Spatel u. s. w. vorsichtig herausgenommen. Im Grofsen sublimirt man wiederholt in dieselbe Vorlage, bis die Salzrinde 1'' und darüber dick ist, und zerschlägt hierauf das Gefäfs. Auch bedient man sich in England Vorlagen von Blei. — Das Ammoniak mufs in wohlverschlossenen Gefäfsen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

Auch läfst sich dieses Salz nach *Stoltze*, wie der Salmiakgeist (S. 288), aus dem durch trockne Destillation der Knochen erhaltenen unreinen darstellen, wenn dieses nach S. 245 und 285 in schwefelsaures Ammoniak verwandelt, durch Rösten von empyreumatischem Oel befreit, die Kohle durch Filtriren abgeschieden, und das zur Trockne verdampfte Salz mit kohlensaurem Kalk zerlegt wird. (Berliner Jahrbuch p. 1821. S. 217. — Siehe auch das bei der Salmiakbereitung S. 245 Erwähnte.

*Erklärung.* Die Zerlegung des Salmiaks durch Kreide ist der Zerlegung desselben durch Kalk ähnlich (S. 277), das wasserfreie kohlensaure Ammoniak zerlegt sich bei Gegenwart von Wasser in wasserhaltiges anderthalbkohlensaures Ammoniak und in freies Ammoniak. Bei der Zersezzung des Salmiaks durch kohlensauren Kalk entsteht Chlorcalcium, Wasser und kohlensaures Ammoniak, welches letztere durch das gebildete Wasser die obenerwähnte Zersetzung erleidet. 3 At. kohlensaures Ammoniak (3 $CO_2$, Am) und 3 At. Wasser (3 aq) zerlegen sich in 1 At. freies Ammoniak (Am), in 1 At. anderthalb kohlensaures Ammoniak (3 $CO_2$, 2 Am, 2 aq) und 1 At. freies Wasser (aq) (das Symb. Am bedeutet hier $N_2H_6$). — Bei Anwendung der Pottasche, d. i. einfach kohlensaurem Kali, ist der Rückstand Chlorkalium (Digestivsalz). Es entwickelt sich hiebei, wie beim kohlensauren Kalk, immer reines Ammoniak. Man entfernt das Gas durch eine in Wasser zu leitende Röhre, oder setzt zweckmäfsig dem trocknen Gemenge von 1 Theil Salmiak und 3 Theilen calcinirter roher Pottasche 2 Theile höchst rectificirten Weingeist zu, gibt anfangs sehr *gelindes* Feuer, um das Gas an den Weingeist binden zu lassen. Man erhält so zugleich *weinigen Salmiakgeist*, der mit einer Säure auf seinen Gehalt an Ammoniak geprüft werden kann. Das kohlensaure Ammoniak läfst sich nach dieser Methode leicht ablösen. — Die Zerlegung des schwefelsauren Ammoniaks durch Kreide ist der Zerlegung des Salmiaks gleich. Der Rückstand ist hier wieder schwefelsaurer Kalk (Gyps, vergl. S. 228).

§. 592. Die *Eigenschaften* des anderthalb kohlensauren Ammoniaks sind: Es krystallisirt in wasserhellen rhombischen Octaedern mit abgestumpften Endspitzen, und andern Abänderungen. Bei der Sublimation erhält man es in weifsen, mehr oder weniger durchscheinenden Rinden von faserigem Gefüge. Es riecht stark ammoniakalisch, schmeckt und reagirt alkalisch; ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, wandelt sich aber dabei zum Theil in geruchloses doppelt kohlensaures Ammoniak um.

*Prüfung auf Reinheit und Güte.* Es mufs schön weifs und trocken seyn, stark nach Ammoniak riechen, sich leicht und vollständig in *gelinder* Wärme verflüchtigen. Mit Salpetersäure neutralisirt, darf Silbersolution keinen weifsen käsigen Niederschlag hervorbringen, sonst ist es salmiakhaltig; Hydrothionsäure darf die mit Säure übersättigte Lösung nicht schwarzbraun färben, sonst enthält es Blei oder Kupfer. NB. Das aus England kommende käufliche ist öfter bleihaltig, und sollte schon aus dem Grunde nicht zum medicinischen Gebrauch angewendet werden. Das auf die angegebene Weise bereitete anderthalb kohlensaure Ammoniak ist, frisch bereitet und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, nie abweichend in seinem Gehalt an Kohlensäure, in schlechtverschlossenen Gefäfsen verliert es aber ¼ von seiner Basis, und es bleibt körniges durchsichtiges doppelt kohlensaures Salz, gibt darum bei seiner Anwendung zu *Liq. Ammon. acetici* ein weit schwächeres Produkt. Das kohlensaure Ammoniak soll daher von Apothekern selbst bereitet werden.

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung.* Das kohlensaure Ammoniak wird zuweilen in Pillenform gegeben (siehe Hirschhornsalz); dient ferner zu mehreren pharmaceutischen Präparaten.

### *Anderthalb kohlensaures Ammoniak und Wasser.*

§. 593. Ein Theil kohlensaures Ammoniak löst sich in 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung ist unter dem Namen *wässeriges kohlensaures Ammoniak (Liquor Ammoniaci carbonici aquosi)* officineil. *Synonyme.* Wässeriger Salmiakgeist (Spiritus Salis Ammoniaci aquosus, Subcarbonas Ammoniae liquidus). Man erhält es entweder durch unmittelbares Lösen des trocknen anderthalb kohlensauren Ammoniaks in 4 Theilen kaltem Wasser, oder, wenn dem Gemenge von Salmiak und Pottasche Wasser zugesetzt und so lange destillirt wird, bis das sich anfangs in der Vorlage ansetzende anderthalb kohlensaure Ammoniak wieder gelöst ist. Auf letztere Art erhält man kein gleichförmiges Präparat. — Verhält sich als eine concentrirte wässerige Lösung des anderthalb kohlensauren Ammoniaks; hat den Geruch und Geschmack dieses Salzes. Das spec. Gewicht derselben ist 1,075. Versetzt man es mit einer hinreichenden Menge Weingeist, so fällt doppelt kohlensaures Ammoniak in feinen körnigen Krystallen daraus nieder. Dieser Niederschlag war sonst unter dem Namen *Offa Helmontii* gebräuchlich. — Wird in Mixturen, Tropfen u. s. w. gegeben. — Wird eine Auflösung von diesem Salz erhitzt, so verflüchtigt es sich vollkommen und es bleibt reines Wasser.

Das *doppelt kohlensaure Ammoniak* ist nicht officinell. Es unterscheidet sich vom einfachen, dafs es geruchlos ist, sich schwerer in Wasser löst; beim Erhitzen der wässerigen Lösung entweicht ein Theil Kohlensäure. — Enthält 2 At. Ammoniak (Am), 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser. — Das lange an der Luft aufbewahrte und das käufliche kohlensaure Ammoniak enthalten immer mehr oder weniger von diesem Salze (s. oben).

### *Kohlenstoff und Chlor* *).

Mit dem Kohlenstoff verbindet sich das Chlor nicht unmittelbar Auf indirectem Wege vereinigen sich aber beide Stoffe in mehrfachen Verhältnissen. Wir kennen jetzt 3 Verbindungsstufen des Kohlenstoffs mit Chlor, und es existiren wohl noch mehrere:

1) *Halb Chlorkohlenstoff.* Formel: C Cl.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = | 76,44 |
| 1 At. Chlor | = | 221,32 |
| 1 At. Halb-Chlorkohlenstoff | = | 297,76 |

Wurde von *Julin* zufällig bei Bereitung der Salpetersäure aus einem bei Fahlun erhaltenen Eisenvitriol mit Salpetersäure erhalten. — Bildet zarte weifse 4 seitige Nadeln, die schwach nach Wallrath rochen und geschmacklos waren; in der Hitze schmelzbar und flüchtig, unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen; wird weder durch Hitze (?) und Licht, noch Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Chlor verändert; nicht sonderlich verbrennlich.

2) *Einfach Chlorkohlenstoff.* Formel: $CCl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = | 76,44 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. einfach Chlorkohlenstoff | = | 519,09 |

*) Die Bezeichnung *halb*, *einfach*, *anderthalb* bei Verbindungen bezieht sich in diesem Werke stets auf die Anzahl der Aequivalente des elektronegativen Bestandtheils.

Entdeckt von *Faraday*. Wird erhalten beim Durchtreiben der folgenden Verbindung durch eine glühende Porcellanröhre. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,553 spec. Gewicht, leitet nicht die Elektricität, wird bei 18° noch nicht fest. Siedpunkt 71 — 77° C., in einer Weingeistflamme verbrennend mit gelbem Lichte. Zersetzbar durch Wasserstoffgas, Kalium, Metalloxyde bei Glühhitze. Unlöslich im Wasser, leicht mischbar mit Aether, Weingeist und flüchtigen Oelen.

3) *Anderthalb Chlorkohlenstoff*. Formel: $C\,Cl_3$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = 76,44 |
| 3 At. Chlor | = 663,96 |
| 1 At. anderthalb Chlorkohlenstoff | = 740,40 |

Von *Faraday* entdeckt. Bildet sich, wenn das Oel des ölbildenden Gases (siehe Aldehyden) oder der vorhergehende Chlorkohlenstoff in einem mit Chlorgas gefüllten Glase dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. (Die Verbindung bildet sich auch beim Erwärmen im gewöhnlichen Tageslicht.) Durch Waschen mit Wasser und Sublimiren oder Lösen in Aether und freiwilliges Verdampfen erhält man ihn rein. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirt in farblosen geraden rhombischen und ungleich 6-seitigen Säulen oder Dendriten von 2,0 spec. Gewicht, ist fast geschmacklos, riecht angenehm aromatisch, kampherartig, leitet nicht Elektricität. Verdampft langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei 128° R. und kocht bei 146° R., destillirt und sublimirt zum Theil unverändert über. In der Glühhitze wird er aber vollständig in Chlor und einfach Chlorkohlenstoff zerlegt. Ist kaum etwas löslich in Wasser und wässerigen Alkalien, aber löslich in Salpetersäure, Weingeist, Aether und Oelen; unzersetzbar durch Säuren oder Alkalien.

## *Kohlenstoff und Brom.*

Vom *Bromkohlenstoff* kennt man zwei Arten: *flüssigen* und *festen*.

Ersteren erhält man durch Zerlegen des Iodkohlenstoffs im Maximo mit Brom und Auswaschen der Verbindung mit Wasser Es ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, riecht durchdringend ätherisch und schmeckt sehr süfs aromatisch kühlend.

## *Kohlenstoff und Schwefel.*

*Schwefelkohlenstoff (Sulphuretum carbonei)*. Formel: $C\,S_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Kohlenstoff | = 76,44 |
| 2 At. Schwefel | = 402,33 |
| 1 At. Schwefelkohlenstoff | = 478,77 |

*Synonyme*. Sulphidum carbonicum, Schwefelalkohol.

Diese Verbindung wurde 1796 von *Lampadius* entdeckt, welcher sie für eine besondere Art Schwefelwasserstoff hielt. *Clement* und *Desormes* zerlegten sie in Schwefel und Kohle. — Sie bildet sich beim Glühen des Schwefelkieses mit Kohle, Harz, Zucker u. s. w., oder wenn Schwefel mit Kohle in der Rothglühhitze zusammentreffen.

§. 594. Sehr vortheilhaft erhält man diese Verbindung, wenn Schwefeldämpfe durch in einer Röhre von grauem *Gufseisen* oder Thon (am besten Schmelztiegelmasse) befindliche glühende Kohlen geleitet werden. Man füllt die Röhre mit grober, von den staubigen Theilen durch ein Sieb

befreiter, frischgeglühter Holzkohle, stampft in den schwach abwärts zu neigenden Theil einige gröbere Stücke fest, um die obern Kohlenlagen an ihrem Ort zu erhalten, oder bringt eine durchlöcherte Platte von Gufseisen dort an. Dann legt man das Rohr etwas schief in einen Windofen, verbindet das untere Ende mit einer langen gläsernen Röhre, die beständig mit kaltem Wasser oder Eis abgekühlt werden mufs. (Hiezu dient am zweckmäfsigsten der Apparat Fig. 16 der Kupfertafel.) Das äufsere Ende reicht in eine leere tubulirte Vorlage oder zweihalsige Flasche, welche in kaltes Wasser oder Schnee gestellt wird. In den Tubulus der Vorlage oder die zweite Oeffnung der Flasche wird eine gekrümmte Röhre gepafst, wodurch die Luftarten entweichen. Das obere Ende der gufseisernen Röhre wird verstopft. Man umgibt den im Ofen liegenden Theil der Röhre, welcher mit Kohle angefüllt ist, mit Kohlen; so wie alles roth glüht, wirft man ein Schwefelstückchen hinein und verschliefst sogleich, in einigen Sekunden wird ein zweites in die Röhre geschoben u. s. f.; dabei hat man sich in Acht zu nehmen, den Schwefel nicht zu schnell zuzuwerfen, sonst könnte er die untere Oeffnung schliefsen und die eingeschlossenen Dämpfe könnten den Apparat auseinander werfen, doch darf das Zuwerfen *kleiner* Stücke Schwefel auch nicht zu langsam gehen, sonst erhält man wenig tropfbarflüssigen Schwefelkohlenstoff. Auch mufs der mittlere Theil der Röhre immer gleichmäfsig roth glühen; bei einiger Uebung geht die Operation sehr gut, und man erhält in kurzer Zeit eine sehr beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff, wie die Erfahrungen von *L. Gmelin* und *Geiger* beweisen. *Brunner* stürzt zwei geräumige Graphittiegel übereinander, durchbohrt den Boden des obern, in welchen eine gerade thönerne Röhre gepafst wird, deren unteres Ende bis auf etwa 1 Zoll von dem Boden des untern Tiegels reicht. Der obere Tiegel wird ferner oben zur Seite durchbohrt, eine thönerne Röhre eingepafst, und diese mit einer kniefürmig gebogenen Glasröhre verbunden, welche in eine zum Theil mit Wasser gefüllte 2halsige Woulfische Flasche, aber nicht ganz bis auf den Wasserspiegel reicht. Die zweite Oeffnung der Flasche enthält eine Gasleitungsröhre, um die Luftarten abzuleiten. Nachdem der Raum beider Tiegel mit in kleine Stückchen zerschlagenen Kohlen angefüllt ist, wird alles wohl lutirt, die verbundenen Tiegel zum Rothglühen gebracht, und nun von Minute zu Minute kleine Schwefelstücke durch die gerade Röhre, die jedesmal sogleich wieder geschlossen werden mufs, geworfen, so lange sich noch Schwefelkohlenstoff bildet. *Pleischl* wendet zu demselben Zweck eine tubulirte Retorte von Steingut an. (Ueber *Gusserow's* Methode s. *Brandes* Arch. Bd. 37. S. 245.) Der erhaltene Schwefelkohlenstoff wird in gelindester Wärme in eine kaltgehaltene Vorlage, oder im erwähnten Apparat, rectificirt, und in Flaschen, mit einer Lage Wasser bedeckt, wohlverschlossen an kühlen Orten aufbewahrt. — Schwefelkohlenstoff kann auch durch Destillation von Schwefelkies oder Schwefelantimon mit Kohle in einer irdenen Retorte bei Weifsglühhitze erhalten werden.

*Erklärung.* Wenn Schwefelkies, Schwefelantimon oder Schwefelkupfer mit Kohle oder einem kohlenhaltigen Körper bis zum Weifsglühen er-

hitzt werden, so werden die Schwefelmetalle partiell zerlegt. Der entweichende Schwefel verbindet sich mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff. Kommen Schwefeldämpfe mit rothglühender Kohle in Berührung, so entsteht unmittelbar dieselbe Verbindung, und da die Pflanzenkohle immer noch Wasserstoff enthält (S. 318), so bildet sich auch Schwefelwasserstoff, welcher entweicht.

§. 595. Die *Eigenschaften* des Schwefelkohlenstoffs sind: Es ist eine wasserhelle tropfbare, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von 1,272 specifischem Gewicht, höchst flüchtig, beim Verflüchtigen einen hohen Kältegrad erregend, siedet schon bei 34° R. Sehr brennbar; von eigenthümlichem durchdringend stinkendem Geruch und scharfem, etwas aromatisch stechendem, Geschmack, und stark lichtbrechender Kraft; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen.

Der Schwefelkohlenstoff verbindet sich mit (feuchtem) *Chlorgas* zu einer hochgelben öligen Flüssigkeit, welche später zu einer farblosen krystallinischen kampherähnlichen Masse, *Sauerstoffchlorschwefelkohlenstoff*, erstarrt. — Mit *Brom* verbindet er sich leicht zu einer rothen durchsichtigen Flüssigkeit. Beide Verbindungen riechen höchst widerlich stechend und schmecken brennend scharf. — Er löst ferner Iod mit starker Verdunkelung auf, $\frac{1}{1000}$ Iod färbt den Schwefelkohlenstoff noch blauroth und $\frac{1}{2000}$ noch rosenroth, daher beide sich gegenseitig Reagentien sind. — Von Schwefel nimmt er das Doppelte und von Phosphor das 8fache seines Gewichts auf. Beim langsamen Verdampfen der Lösung erhält man den Schwefel und Phosphor in ausgezeichnet schönen Krystallen. — Er löst ferner ätherische Oele, Kampher, viele Harze u. s. w.

Der Schwefelkohlenstoff fängt bereits an officinell zu werden. *Döbereiner* schlug ihn zuerst als Arzneimittel vor, und *Lampadius* theilt mehrere Erfahrungen mit über seine Anwendung bei Verbrennungen der Haut, als erweckendes Riechmittel, bei Rheumatismen und Lähmungen u. s. w. (Vergl. *dessen* Schrift *über den Schwefelalkohol* u. s. w., Freiberg 1826. und Magaz. für Pharm. Bd. 17. S. 171.) — Dient ferner als empfindliches Reagens auf Iod (s. o.) und kann, da er viele Harze in reichlicher Menge löst, zu schnell trocknendem Firnifs benutzt werden.

## XI. *Boron.* Symb. B.

Atomgewicht = 136,20.

*Synonyme.* Boracium, Bor.

Das Boron wurde 1808 von *Gay-Lussac* und *Thenard* entdeckt. Früher hatte man vergeblich gesucht die Boraxsäure zu zerlegen.

Es kommt selten und immer nur in Verbindung mit Sauerstoff als Boraxsäure vor.

§. 596. Man erhält das Boron, wenn gepulverte verglaste Boraxsäure mit gleichviel zerschnittenem Kalium in einem Flintenlauf erhitzt wird, welcher mit einer pneumatischen Röhre versehen ist, die in Quecksilber taucht. Die erkaltete Masse wird mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure hinreichend ausgekocht und der Rückstand getrocknet. *Berzelius* zerlegt *reines* Fluorborongas, oder Fluorboronkalium mit

Kalium in der Hitze in verschlossenen Gefäfsen, wascht die Masse mit Wasser oder salmiakhaltigem Wasser aus, und trocknet das erhaltene Brom. (*Poggendorff's* Annalen Bd. 2. S 144 und *Berzelius* Lehrb. der Chemie Bd. 1. S. 311.) *Dumas* zerlegt Chlorboron mit Wasserstoffgas.

*Erklärung.* Beim Erhitzen von wasserleerer Boraxsäure mit Kalium wird die Säure zerlegt; der Sauerstoff der Boraxsäure tritt an das Kalium, bildet Kali, und Boron scheidet sich aus. Kommt Fluorboron oder Fluorboronkalium mit überschüssigem Kalium in der Hitze in Berührung, so wird Fluorboron zerlegt, das Kalium nimmt Fluor auf, bildet Fluorkalium, und Boron wird ausgeschieden. Wasser nimmt die lösliche Verbindung, im ersten Fall Kali, im zweiten Fluorkalium auf, und läfst Boron ungelöst.

§. 597. Die *Eigenschaften* des Borons sind: Es ist ein undurchsichtiges dunkelbraunes, ins Grüne gehendes Pulver, durch starkes Glühen sintert es mehr zusammen und wird dunkler; schwerer als Vitriolöl: geschmack- und geruchlos; Nichtleiter der Elektricität; unschmelzbar, feuerbeständig; unlöslich in Wasser und Weingeist. (Das frisch bereitete, nicht geglühte Boron ist in reinem Wasser etwas löslich, daher ist es gut, bei seiner Bereitung die Masse mit salmiakhaltigem Wasser auszuwaschen und den Salmiak zuletzt mit Weingeist zu entfernen.)

## *Boron und Sauerstoff.*

***Boronsäure oder Boraxsäure (acidum boracicum).*** Formel: $BO_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Boron | = | 136,20 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. Boraxsäure | = | 436,20 |

*Synonyme.* Borsäure (acidum boricum), Sedativsalz (Sal sedativum Hombergi), narkotisches Vitriolsalz (Sal narcoticum vitrioli).

Die Boraxsäure wurde 1702 von *Homberg* entdeckt, welcher sie durch Destillation eines Gemenges von Borax und Eisenvitriol erhielt.

Sie findet sich frei als *Sassolin* in einigen heifsen Quellen Italiens, von wo sie als rohe Boraxsäure in den Handel gebracht wird, an Natron gebunden als roher Borax (*Tincal*); an Magnesia gebunden im Boracit, ferner im Datolith, Schörl u. m. a.

§. 598. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Boron nicht an der Luft, bis zu 240° R. erhitzt, entzündet es sich, und brennt wie Zunder, in Sauerstoffgas mit Funkensprühen und glänzendem Licht zu *Boraxsäure* und einem schwarzen Pulver, sogenanntem *Boronoxyd*, welches ein Gemenge von Boron und Boronsäure ist, und durch wiederholtes Erhitzen an der Luft nach und nach in Boraxsäure übergeht. Auch die an Alkalien gebundene Kohlensäure, desgleichen die Schwefel- und Salpetersäure, so wie viele Metalloxyde oxydiren das Boron in der Hitze und bilden Boraxsäure.

*Krystallisirte Boraxsäure*

Die Bereitung der krystallisirten Boraxsäure geschieht durch Zerlegung des Boraxes. Ein Th. Borax wird in 4 Th. kochendem Wasser gelöst und der filtrirten Lösung ⅓ der angewendeten Menge Borax concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. (Anstatt Schwefelsäure setzt man auch Salzsäure zu, bis Lakmus stark geröthet wird.) Nach dem Erkalten findet sich der gröfste Theil Boraxsäure herauskrystallisirt. Aus der Lauge läfst sich durch gelindes Abdampfen noch etwas Säure erhalten. (Oder man dampft alles zur Trockne ab und zieht die Boraxsäure mit Weingeist aus. Man spühlt sämmtliche erhaltene Säure mit kaltem Wasser ab, löst sie in der geringsten Menge kochendem, und läfst erkalten. Die nochmals gewaschenen Krystalle werden getrocknet. Wird die Säure in ihrer 5- bis 6-fachen Menge heifsem Weingeist gelöst, die Lösung in eben so viel heifses Wasser filtrirt, erkalten lassen, von der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit der Weingeist abdestillirt, so erhält man sie vorzüglich rein. — Ueber *Winkler's* Methode s. Mag. f. Pharm. Bd. 21. S. 227.

*Erklärung.* Der Borax besteht aus Boraxsäure und Natron, kommt dazu Schwefelsäure (oder eine andere starke Säure), so verbindet sich diese mit dem Natron und bildet schwefelsaures Natron, die Boraxsäure scheidet sich aus und krystallisirt wegen ihrer Schwerlöslichkeit beim Erkalten der Flüssigkeit gröfstentheils heraus

§. 599. Die krystallisirte Boraxsäure hat folgende *Eigenschaften:* Sie krystallisirt in weifsen durchscheinenden, perlmutterglänzenden, etwas zähen, sich fettig anfühlenden, 6-seitigen Blättchen; ist geruchlos, von kaum säuerlichem, mehr bitterlich kühlendem Geschmack, röthet schwach Lakmus. Sie enthält 3 At. Wasser (44 pCt.), wovon sie die Hälfte, nämlich das Krystallwasser, bei der Siedhitze des Wassers verliert. Die bei 80° getrocknete Säure ist das Hydrat der Boraxsäure, enthält auf 2 At. Boraxsäure 3 At. Wasser (28 pCt.), was erst durch Glühen ausgetrieben wird, sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. (Auf dieser Eigenschaft, sich im wasserhaltigen Zustande zum Theil zu verflüchtigen, beruht die ältere Darstellung derselben durch Destillation.) Wird sie bis zum Glühen erhitzt, so fliefst sie zu einer farblosen durchsichtigen, nach dem Erkalten harten und spröden glasartigen Masse, diese ist feuerbeständig.

Die krystallisirte Boraxsäure löst sich nach *Brandes* und *Firnhaber* bei 15° R. in 25,66 Wasser, bei 20° in 14,88, bei 30° in 12,66, bei 40° in 10,16, bei 50° in 6,12, bei 60 in 4,73, bei 80° in 2,97 Theilen. In Weingeist ist sie ziemlich leicht löslich, die *Lösung färbt Kurkumapapier braun,* doch ist diese braune Farbe verschieden von der, welche durch Alkalien entsteht (nach *Desfosses* nur, wenn sie mit einer Mineralsäure verunreinigt ist, was mit *Geiger's* Versuchen nicht übereinstimmt, denn er fand, dafs *chemisch reine* Boraxsäure, in Alkohol gelöst,

Kurkumapapier schnell bräunt); angezündet brennt sie mit zeisig-grüner Flamme. — Beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich ein Theil Säure. Auch in Vitriol ist die Boraxsäure leicht löslich, Wasser scheidet sie zum Theil wieder davon ab.

*Prüfung auf Reinheit.* Die Säure mufs weifs und schön krystallisist seyn, sie darf nicht merklich sauer schmecken. Ihre Lösung darf mit Barytsolution, welche überschüssige Säure enthält, nicht gefällt werden, in Alkohol mufs sie sich vollständig lösen und es darf sich nach Verjagung des Wassers in der Hitze nichts verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung* macht man jetzt selten von der Boraxsäure. Sie wird innerlich in Pulverform mit Zucker gegeben.

§. 600. Die Boraxsäure bildet mit den Basen die *boraxsauren Salze;* in ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem in der Säure wie 1:3; sie hebt die alkalischen Eigenschaften der löslichen Metalloxyde nicht auf, ihre Salze mit schweren Metalloxyden sind meistens in Wasser unlöslich oder schwer löslich. Nur die reinen Alkalien bilden damit lösliche Salze; die boraxsauren Alkalien reagiren schwach alkalisch. In der Hitze schmelzen die doppelt boraxsauren Salze zu einem durchsichtigen feuerbeständigen Glase, welches verschiedene Metalloxyde mit eigenthümlichen Farben aufnimmt. (Löthrohrversuche.) Auf nassem Wege zerlegen die meisten Säuren die boraxsauren Salze, dagegen zerlegt die Boraxsäure in der Glühhitze die meisten Salze (s. Seite 51).

Das Boron kann sich in sehr geringer Menge mit Wasserstoff verbinden, das Gas erhält dadurch einen unangenehmen, dem Stinkasant ähnlichen Geruch und die Eigenschaft mit grünlicher Flamme zu brennen. (Ist wahrscheinlich nur lose in unbestimmter Menge damit verbunden.)

## Boron und Stickstoff.

Von *boraxsaurem Ammoniak* gibt es mehrere Verbindungsstufen; 2 (?) basische, eine neutrale und eine saure, von welchen das *einfach saure* 5 At. Wasser haltende in rhombischen Octaedern krystallisirt, die an der Luft unter Verlust von Ammoniak sich in *doppelt boraxsaures Ammoniak* umwandeln, das aus seiner heifsen Lösung in unregelmäfsig 6-seitigen Säulen krystallisirt und 7 At. Wasser enthält, an der Luft beständig ist, aber eben so wie die andern Verbindungen noch basisch reagirt; — ist bis jetzt nicht officinell.

## Boron und Chlor.

### Chlorboron

wird nach *Berzelius* erhalten, wenn Boron in Chlorgas erhitzt wird, welches darin zu Chlorboron verbrennt. Ein farbloses Gas, welches stechend-sauer riecht, an der Luft starke Nebel bildet und aus 1 At. Boron und 6 At. Chlor besteht. — Nach *Dumas* erhält man Chlorboron, wenn über ein in einer Röhre glühendes Gemenge von Borax und Kohle Chlor geleitet wird. Wasser zerlegt es unter Bildung von Salz- und Boraxsäure. — (Vergl. auch Magaz. f. Pharm. Bd. 15. S. 32.)

Von Verbindungen des *Borons* mit *Brom* und *Iod* weifs man nichts Bestimmtes.

### Boron und Fluor.

#### Fluorboron

| | |
|---|---|
| 1 At. Boron | = 136,20 |
| 6 At. Fluor | = 701,40 |
| 1 At. Fluorboron | = 837,60 |

bildet sich leicht, wenn wasserleere Boraxsäure mit Flufsspath in einer eisernen Röhre (Flintenlauf) geglüht und das sich entwickelnde Gas über Quecksilber aufgefangen wird (siehe auch S. 259). — Farbloses Gas von 2,312 spec. Gewicht, atmosphärische Luft = 1 genommen, von durchdringendem erstickendem, dem salzsauren Gas ähnlichen, Geruch, röthet stark Lakmus, raucht wie Salzsäure heftig an der Luft; zerstört schnell organische Substanzen und verkohlt sie wie Schwefelsäure (S. 270). Wird vom Wasser in grofser Menge begierig unter Erhitzung absorbirt, unter Zerlegung desselben und Abscheiden von etwas Boraxsäure, als *saure flufssaure Boraxsäure*. Eine sehr saure, im concentrirten Zustande ätzende Flüssigkeit, schmeckt und riecht sehr sauer, der Salzsäure ähnlich. Wird durch Erhitzen zum Theil zerlegt — Bildet mit *Basen* die *flufsboronsauren Salze*, welche beim Verdampfen zum Theil unter Wasserbildung in *Fluorboronmetalle* und Wasser zerfallen. (Ueber flufsboraxsaures Ammoniak s. S. 259.) — Nicht officinell.

### Boron und Schwefel.

Boron verbrennt in Schwefeldampf unter Feuerentwicklung zu *Schwefelboron*, einem festen weifsen Körper, welcher durch Wasser rasch in Hydrothionsäure und Boraxsäure zerlegt wird.

*Boraxsäure* wird in grofser Menge von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Die gesättigte Verbindung ist dick und zähe, wie Terpentin. Wasser scheidet daraus einen Theil Boraxsäure ab (S. 332).

## *XII. Silicium, Kiesel.* Symb. Si.

Atomgewicht = 277,31.

Die Basis der Kieselerde wurde 1810 von *Davy* unvollständig hergestellt; *Berzelius* und *Stromeyer* erhielten früher Legirungen mit schweren Metallen, und im Jahr 1824 stellte *Berzelius* das Silicium rein dar.

Es kommt unter allen einfachen Stoffen, nächst dem Sauerstoff (?) wohl am reichlichsten in der Natur und zwar immer (?) oxydirt vor (s. u.).

§. 601. Man erhält das Silicium nach *Berzelius*, analog dem Boron (S. 331), durch Erhitzen von Kalium oder Natrium in Chlorkieseldampf oder in gasförmiger Fluorkieselwasserstoffsäure, oder wenn in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre Fluorsilicium-Kalium oder Natrium, mit $^{9}/_{10}$ Kalium geschichtet, über der Weingeistlampe geglüht wird. Es entsteht noch vor dem Rothglühen schwaches Verpuffen und das Silicium ist ausgeschieden. Die Masse wird mit vielem kalten Wasser ausgezogen und dann mit viel Wasser gekocht, wo das Fluorkalium hinweggenommen wird, und eine Verbindung von Silicium und Wasserstoff bleibt. Diese erhitzt man in einem leicht bedeckten Tiegel bis zum schwa-

chen Rothglühen. Von anhängender Kieselerde befreit man es durch Digeriren mit wässeriger Flufssäure. Minder leicht erhält man es nach *Davy*, wenn Kaliumdämpfe über glühende Kieselerde geleitet werden. — Die *Eigenschaften* des Siliciums sind: Es ist eine dunkelnufsbraune pulverige Substanz, die, auch mit dem Polirstahl gerieben, keinen Metallglanz annimmt, stark abfärbend (das von *Davy* dargestellte unreine bildet schwarze, graphitähnliche Theile); unschmelzbar; sintert aber beim starken Glühen in verschlossenen Gefäfsen etwas zusammen und wird dunkler; schwerer als Vitriolöl; *Nichtleiter der Elektricität* (also kein Metall, wenn nicht der wenige Zusammenhang der Theilchen die Isolation bedingt?).

## *Silicium und Sauerstoff.*

*Kieselsäure (acidum silicicum).* Formel: $Si\,O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Silicium | = | 277,31 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. Kieselsäure | = | 577,31 |

*Synonyme.* Glasachtige Erde, Kieselerde (Silicia).

Die Kieselerde wurde 1747 zuerst von *Pott* als eine eigenthümliche Erdart erkannt, und später von *Cartheuser*, *Scheele* und *Bergman* genauer erforscht. Sie macht die Hauptmasse unserer Erde aus, so weit wir sie kennen. Sie kommt theils rein als Quarz (Bergkrystall, Amethyst), Feuerstein u. s. w., häufig aber mit andern Erden und Metalloxyden gemengt oder gemischt im Mineralreich vor. In geringer Menge im organischen Reiche, als sogenanntes Tabasheer, verbunden mit Kali und Kalk, abgesondert in den Knoten vom Bambusrohr u. s. w.; in sehr geringer Menge im Thierreich. —

§. 602. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Silicium an der Luft unverändert, verbrennt auch in starker Glühhitze für sich nicht an der Luft oder in Sauerstoffgas (nur ungeglühtes Silicium verbrennt zum Theil beim Glühen an der Luft); Wasser, Salpetersäure, selbst Königswasser verändern es nicht. Nur Flufssäure greift es etwas an. setzt man dieser Salpetersäure zu, so wird diese unter heftiger Einwirkung zerlegt. Mit Aetzkali oder Natron, noch mehr mit *kohlensaurem Kali* oder *Natron erhitzt, verpufft es heftig;* es bildet sich im letztern Falle Kohlenoxyd und Kohle scheidet sich aus, das Alkali ist mit Kieselsäure verbunden.

Die Kieselsäure wird künstlich aus der Kieselfeuchtigkeit erhalten durch Niederschlagen derselben mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, wodurch die Kieselsäure unauflöslich wird, und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser oder verdünnter Salzsäure, wobei reine Kieselsäure zurückbleibt. Oder man leitet Fluorsiliciumgas in Wasser, sammelt die niederfallende Kieselsäuregallerte auf einem Filter und trocknet es an der Luft.

§. 603. Die *Eigenschaften* dieser Säure sind: Die na-

türlich vorkommende bildet wasserhelle bis durchscheinende weifse Krystalle, deren Kernform ein Rhomboeder ist, vorzüglich krystallisirt sie in sechsseitigen Säulen mit 6 Flächen zugespitzt, doppelt sechsseitigen Pyramiden u. s. w. Sie ist sehr hart, am Stahl Funken gebend; spec. Gewicht 2,7. Die künstliche erscheint als ein weifses, sich rauh anfühlendes Pulver, oder, wie aus dem Fluorsiliciumgas, als ein unendlich feines und lockeres, nicht rauhes Pulver, wie Magnesia, welches schwach der Zunge anhängt. Geschmacklos. Für sich im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, nur durch Sauerstoff- und Knallgas-Gebläse schmelzend. — Die Kieselsäure ist unlöslich in Wasser, sie verbindet sich aber damit zu einem Hydrat, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. (Der *Opal* ist [siehe Bd. 2] natürliches Kieselsäure-Hydrat.)

### *Kieselsäure-Hydrat.*

Die auf die angegebene Art erhaltene nicht geglühte Säure ist *Kieselsäurehydrat.* Es erscheint bei seiner Fällung durch Säuren in weifsen Flocken, oder als eine gallertartige, durchscheinende Masse. Beim Trocknen an der Luft stellt es ein zartes weifses Pulver dar, welches 11 Procent Wasser enthält. Beim Erhitzen läfst es sein Wasser leicht fahren. Das Hydrat löst sich im Moment, wo es niedergeschlagen wird, in Wasser, es bedarf dann ungefähr 100 Theile (das aus Schwefelsilicium [siehe unten] gebildete viel weniger); schon durch das Austrocknen verliert es seine Löslichkeit gänzlich. Auf diese Art, vielleicht durch Vermittelung der Alkalien, enthält das Quell- und Flufs-Wasser häufig Kieselsäure gelöst. Ueber Kieselbildungen durch Infusorien vergl. *Ehrenberg* in den Annalen der Pharmacie Bd. XX. XXI. (Nach *Karsten* soll auch Kohlensäure die Löslichkeit der Kieselsäure in Wasser befördern; *Poggendorff's* Annalen Bd. 6. S. 751.)

§. 604. Die geglühte Kieselsäure löst sich nicht in Säuren. Auf nassem Wege ist sie in denselben meistens eben so unlöslich als in Wasser (die Flufssäure ausgenommen). Das frisch niedergeschlagene Hydrat löst sich leicht in verdünnten Säuren, beim Verdunsten wird die Auflösung dick gallertartig durchscheinend, nach dem Trocknen weifs, und hinterläfst reine Kieselsäure. Auf trockenem Wege verbindet sie sich aber mit einigen feuerbeständigen Säuren, Phosphorsäure, Boraxsäure, zu glasartigen Gemischen.

Dagegen hat sie mitunter beträchtliche Affinität zu den *Basen.* Sie verbindet sich mit ihnen zum Theil auf nassem Wege; feingepulverter Quarz löst sich beim anhaltenden Kochen vollkommen in kohlensaurem Natron; vorzüglich aber auf trockenem; sie zerlegt auf trockenem Wege kohlensaure Alkalien und bildet damit die *kieselsauren Alkalien.* Diese sind bei vorherrschender (Kiesel-) Säure alle unlöslich in

Wasser, mehr oder minder leicht schmelzbar, zum Theil durchsichtig, *Glas* (s. Kali und Natron). Bei vorherrschender Base sind ihre Verbindungen mit reinen fixen Alkalien in Wasser löslich. Alle sind feuerbeständig. Die auf nassem Wege bereiteten Verbindungen sind zum Theil sehr leicht zerlegbar, werden sie geglüht, so sind sie jetzt zum Theil selbst durch sehr starke Säuren nicht zu zerlegen. Sie verhalten sich also ähnlich den ungeglühten und geglühten phosphorsauren Salzen (S. 298). Man betrachtet diejenigen kieselsauren Salze als neutrale, worin der Sauerstoff der Basis ⅓ von dem der damit verbundenen Säure beträgt.

## *Silicium und Chlor. Silicium und Brom.*

In Chlorgas erhitzt, verbrennt das Silicium lebhaft und bildet *Chlorsilicium*. Dieselbe Verbindung erhält man nach *Oerstädt*, wenn über ein in einer Porcellanröhre glühendes inniges Gemenge von Kieselsäure und Kohle Chlorgas geleitet wird. — Es ist eine farblose, tropfbare, sehr flüchtige Flüssigkeit, von erstickendem, dem Cyan ähnlichen Geruch, etwas schwerer als Wasser; wird durch Wasser rasch in Salzsäure und Kieselsäure zerlegt; raucht an der Luft. Besteht aus gleichen At. Chlor und Silicium.

Auch mit *Brom* verbindet sich das Silicium. Man erhält das *Bromsilicium* nach *Serullas*, indem man Bromdämpfe über ein inniges Gemenge von Kieselsäure und Kohle (durch Glühen eines Gemenges von Kieselsäurehydrat, Kienrufs, Zucker und Oel erhalten), in einer Porcellanröhre glühend, leitet. (Wohl auch beim Erhitzen von Silicium in Bromdampf.) — Eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Vitriolöl, stöfst an der Luft dicke weifse Nebel aus, gefriert bei — 12° R., und kocht bei 120° R.; wird durch Wasser schnell zerlegt, auch durch Kalium unter Explosion (was bei Chlorsilicium nicht der Fall ist). Ist wohl dem Chlorsilicium analog zusammengesetzt. — Keine dieser Verbindungen ist officinell.

Eine Verbindung von *Iod* mit Silicium ist nicht bekannt.

## *Silicium und Fluor.*

*Fluorsiliciumgas.* Formel: $Si\,F_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Silicium | = | 277,31 |
| 6 At. Fluor | = | 701,40 |
| 1 At. Fluorsilicium | = | 978,71 |

Eine merkwürdige Verbindung geht das Silicium mit dem Fluor ein. Man erhält diese Verbindung (analog dem Fluorboron S. 333), wenn mit Sand oder Glaspulver gemengter Flufsspath in einem Gasentwickelungs-Apparat erhitzt, und das Gas über Quecksilber aufgefangen wird. Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure zerlegen sich wechselsweise in Wasser und Fluorsilicium. — Farbloses Gas von 3,600 spec. Gewicht, riecht dem Fluorborongas ähnlich, röthet stark Lakmus, raucht an der Luft und zeigt überhaupt sehr viele Analogie mit Fluorboron. — Durch Wasser wird es (analog dem Fluorboron) zerlegt, es bildet sich Fluorsilicium-Wasserstoffsäure (kieselhaltige Flufssäure) unter Abscheidung von ⅓ Kieselsäurehydrat. Von 3 At. Fluorsilicium zerlegt sich 1 At. mit 3 At. Wasser, wodurch 6 At. Fluorwasserstoffsäure und 1 At. Kieselsäure gebildet werden, die 6 Atome Fluorwasserstoffsäure vereinigen sich mit den 2 Atomen Fluorsilicium zu Fluorsiliciumwasserstoffsäure, und die gebildete Kiesel-

säure scheidet sich als Hydrat ab. 1 Atom Fluorsilicium + 3 Atomen Wasser = $F_6 Si + 3 H_2 O = 6 F H + Si O_3$. Man erhält diese Verbindung, wenn das Fluorsiliciumgas in ein Gefäfs mit kaltem Wasser geleitet wird, worin man etwas Quecksilber gebracht hat. Die Woulfische Röhre mufs immer unter Quecksilber getaucht bleiben, weil sie sich sonst schnell von sich ausscheidender Kieselerde verstopft. Die Flüssigkeit filtrirt man von der Kieselerde ab und prefst letztere aus. Es ist eine der Flufs-Boraxsäure sehr ähnliche farblose Flüssigkeit von saurem Geruch und Geschmack. — Das Fluorsilicium verbindet sich mit Ammoniak zu Fluorsilicium-Ammoniak; bildet ferner mit Metallen *Fluorsilicium-Metalle.* — Man erhält sie auch, wenn Flufs-Kieselsäure so weit mit einer Base gesättiget wird, dafs eine neutrale Verbindung von Flufssäure und Kieselerde in Verbindung bleibt, ohne Abscheidung von Kieselerde. Sie sind theils leicht-, theils schwer-löslich in Wasser (namentlich die mit fixen Alkalien S. 238). Bei hoher Temperatur werden sie zerlegt, Fluorsilicium entweicht und Fluormetall bleibt. — Nicht officinell; dient jedoch zur Darstellung von Chlorsäure (S. 238), Bromsäure (S 249) und Iodsäure (S. 254). Krokonsäure. — Auf der Bildung des Fluorsiliciums beruht auch die Anwendung des Flufsspaths zum Aetzen auf Glas (S. 259). Man bestreicht das Glas mit fliefsendem Wachs u. s. w., und gravirt die zu ätzenden Theile in die Masse, überzieht sie dann mit einem Gemenge von Flufsspath und Schwefelsäure, und erwärmt oder läfst die Dämpfe davon an die gravirten Stellen gehen, welche nach Abwischen der Masse als matte Stellen erscheinen.

## *Silicium und Schwefel.*

Mit Schwefeldampf verbindet sich das Silicium in der Glühhitze zu *Schwefelsilicium;* eine weifse erdige Masse, welche Wasser mit Heftigkeit zerlegt, Hydrothionsäure entwickelt und Kieselsäurehydrat bildet, das in grofser Menge in Wasser löslich ist, so dafs eine dickflüssige Verbindung entsteht. Besteht aus 3 At. Schwefel und 1 At. Silicium.

## *Zirconium.* Symb. Zr.

Atomgew. = 420,20.

Das Zirconium stellte *Berzelius* 1824 auf die beim Silicium (S. 335) erwähnte Art aus Fluorzirconiumkalium mit Kalium dar. — Es ist ein schwarzes Pulver, welches, gerieben, etwas Metallglanz annimmt; leitet jedoch ebenfalls *nicht* Elektricität, wäre also auch kein Metall (?). Gegen Wasser verhält es sich eben so indifferent, wie Silicium, auch die meisten Säuren oxydiren es nicht oder nur im concentrirten Zustande langsam, am schnellsten oxydiren es ebenfalls Flufssäure oder ein Gemische von Flufs- und Salpetersäure. — Entzündet sich aber beim Erhitzen an der Luft und verbrennt glimmend zu *Zirconerde,* welche *Klaproth* 1789 entdeckte. Diese findet sich sehr selten im Mineralreich; mit Kieselsäure verbunden, im Zircon und Hyacinth. — Es ist ein weifses, sich rauh anfühlendes geschmackloses Pulver von 4,3 spec. Gewicht. Bildet mit Wasser ein Hydrat und mit Säuren die *Zirconerde-Salze.* Diese sind farblos, die löslichen haben einen herben und sauren Geschmack, röthen Lakmus, sind sehr leicht durch Alkalien u. s. w. zerlegbar; der Niederschlag ist in überschüssigen reinen Aetzalkalien unauflöslich, aber löslich zum Theil in kohlensauren. — Mit *Chlor* verbindet sich Zirconium ebenfalls unter Feuererscheinung, das Produkt ist aber fest und nicht flüchtig; desgleichen mit *Schwefel,* das braune Pulver leitet *nicht* Elektricität und ist in Wasser

unlöslich; nur Flufssäure zerlegt es unter Entwickelung von Hydrothionsäure *).

Ehedem gebrauchte man den Hyacinth als Arzneimittel (vgl. Bd. 2).

## XIII. *Alumium.* Symb. Al.

Atomgew. = 171,17.

*Synonyme.* Aluminium.

*Davy* hat das Radikal der Alaunerde (im unreinen Zustande) dargestellt; *Oerstedt* stellte es zuerst 1825 und *Wöhler* 1827 nach einem früher schon von *Gay-Lussac* angedeuteten Verfahren rein dar. — Findet sich nur als Oxyd (Alaunerde) sehr häufig im Mineralreich.

§. 605. Man erhält das Alumium, indem man Kalium oder Natrium in dem Dampf von Alumiumchlorid erhitzt, es erfolgt lebhafte Entzündung. Das reducirte Alumium ist mit einer im Wasser löslichen Verbindung von Chlorkalium und Chloralumium umgeben, die man durch Waschen entfernt. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist ein graues Pulver mit metallglänzenden Flittern untermengt; unschmelzbar, mit dem Polirstahl gerieben nimmt es einen zinnweifsen Metallglanz an. Ist jedoch in diesem Zustande Nichtleiter der Elektricität.

### *Alumium und Sauerstoff.*

*Alaunerde (Alumina).* Formel: $Al_2 O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Alumium | = | 342,33 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. Alaunerde | = | 642,33 |

*Synonyme.* Thonerde (argilla), Oxydum aluminicum.

Die Eigenthümlichkeit der Thonerde wurde 1728 zuerst von *Geoffroy*, bestimmter durch *Marggraf* 1754 dargethan. — Sie kommt sehr reichlich in der Natur vor. Fast rein als Korund (Sapphir, Rubin und Demantspath). In Verbindung mit Kieselsäure u. s. w. bildet sie viele Gesteine (zum Theil Edelsteine) und Erden, Thon- und Bolar-Erden. Mit Phosphorsäure als Wawellit, mit Schwefelsäure als Aluminit und zugleich Kali als Alaun, Alaunstein u. s. w. In geringer Menge findet sie sich im Pflanzenreich.

§. 606. Das Alumium bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; es zerlegt auch nicht das Wasser, selbst kaum beim Kochen mit demselben. Wird es bis zum Glühen erhitzt, so verbrennt es an der Luft unter starkem Glanz, in Sauerstoffgas mit unerträglichem Licht, zu

---

*) Das Zirconium steht nach diesem Verhalten dem Silicium nahe, obgleich es wesentlich abweichende Eigenschaften hat, die es den folgenden Erden mehr nähern. Seine metallische Natur ist aber damit nicht dargethan, und es ist weniger von Silicium verschieden als dieses und seine Verbindungen von Boron und dessen Verbindungen. Beide werden aber zu den *nichtmetallischen* Stoffen gezählt.

Alaunerde. Salz- und Schwefelsäure, so wie Kalilösung, selbst Aetzammoniak, lösen es unter Wasserstoffgasentwickelung auf, wobei sich Alaunerde bildet.

Man kann die Alaunerde aus reinem eisenfreien Alaun darstellen. Die wässerige Lösung desselben wird mit reinem einfach kohlensauren Kali oder Natron gefällt, man setzt etwas weniges überschüssiges Alkali zu, und digerirt den Niederschlag damit. Derselbe wird mit heifsem Wasser vollkommen ausgesüfst, und mit destillirtem Essig digerirt und aufgelöst, die Flüssigkeit mit reinem (ätzendem) Ammoniak neutralisirt, und die erhaltene Alaunerde nochmals ausgesüfst und geglüht. Oder man löst die gefällte Alaunerde in Salzsäure auf und schlägt sie wieder mit Ammoniak nieder u. s. w. Oder man glüht reinen Ammoniak-Alaun, am besten salzsaure Thonerde (wasserhaltiges Chloralumium), s. S. 343.

§. 607. Die *Eigenschaften* der Alaunerde sind: Die natürlich vorkommende krystallisirt in spitzen Rhomboedern und deren Abänderungen, von 4 spec. Gewicht, sie ist nach dem Diamant der härteste Körper. Die künstliche ist ein weifses Pulver, oder, nach dem ausgesetzten Hitzgrad, eine mehr oder weniger zusammenhängende, harte, am Stahl Funken-gebende Masse, geschmacklos, unlöslich in Wasser. Für sich im stärksten Ofenfeuer unschmelzbar, dabei aber mehr und mehr zusammensinternd, schmilzt erst vor dem Knallgasgebläse, auch bei der Oxydation des Aluminiums in Sauerstoffgas, *Wöhler*.

Die Alaunerde verbindet sich mit Wasser zu einem *Hydrat*, welches nach der oben angegebenen Methode erhalten wird. wenn man den Niederschlag so lange auswäscht als das Waschwasser noch fremde Materien enthält, und an der Luft trocknet. Im feuchten Zustande ist dieses Hydrat durchscheinend kleisterartig, nach dem Trocknen eine zusammenhängende feste Masse. halbdurchscheinend, auf dem Bruche glänzend. Durch Glühen läfst es sein Wasser fahren, und sintert sehr zusammen, ohne aber in diesem Falle weifs, locker und zerreiblich zu werden.

Löst man feuchtes Thonerdehydrat in der Kälte bis zur Sättigung in Aetzkalilauge auf, und läfst die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so setzen sich an den Wänden weifse feste krystallinische Rinden ab, welche reines krystallisirtes Thonerdehydrat sind. Es besteht aus 1 At. Alaunerdehydrat und 3 At. Wasser.

§. 608. Die Alaunerde hat mehr Affinität zu den Säuren als die Kieselsäure, und bildet mit ihnen Salze, die *Alaunerdesalze;* doch ist ihre Affinität zu denselben, so wie ihre basische Eigenschaft überhaupt gering. Die natürlich vorkommende und geglühte löst sich in keiner Säure auf. (Durch sehr feines Zertheilen kann man die künstliche geglühte jedoch in mäfsig verdünnter Schwefelsäure auflöslich machen.) Nur das Hydrat

wird von mehreren Säuren aufgenommen. Die Alaunerdesalze sind farblos, entweder löslich oder unlöslich in Wasser. Die löslichen reagiren sauer und haben einen schrumpfenden, süfslich-säuerlichen Geschmack. Alle Alaunerdesalze, deren Säuren nicht feuerbeständig sind, werden durch Hitze zerlegt und die Säuren verjagt. Auch die Alkalien, reine, kohlensaure, und die auflöslichen Schwefelmetalle, zerlegen dieselben. Ein Ueberschufs von reinem Kali oder Natron macht den anfangs in der Lösung entstandenen Niederschlag wieder verschwinden. Die concentrirten Lösungen der Alaunerdesalze geben mit Schwefelsäure und Kali einen krystallinischen Niederschlag (Alaun). Mit salpetersaurem Kobaltoxyd vermischt, nehmen sie, vor dem Löthrohr erhitzt, eine azurblaue Farbe an. Durch Glühen werden manche Alaunerdesalze schwerer zerlegbar und die löslichen zum Theil unlöslich in Wasser.

Wird ein Thonerdesalz durch ein Alkali niedergeschlagen, so ist der Niederschlag entweder ein basisches Salz, oder eine Verbindung des Alkali's mit Thonerde; diese Niederschläge sind weifs, undurchsichtig, kleisterartig, durch sehr anhaltendes und langes Waschen mit kochendem Wasser wird das basische Salz zersetzt, oder das mit der Thonerde verbundene Alkali davon getrennt, sie wird in diesem Fall nach und nach durchscheinend und zu reinem Hydrat. Fällt man Alaun mit kohlensaurem Kali, so enthält der Niederschlag Schwefelsäure und Kali, kocht man denselben mit überschüssigem kohlensaurem Kali, so wird die Schwefelsäure vollkommen getrennt, aber man hat nun eine Verbindung von Thonerdehydrat mit kohlensaurem Kali. Fällt man die Alaunauflösung mit Ammoniak, so enthält der Niederschlag Schwefelsäure und Ammoniak, wird wässeriges Chloralumium mit Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Thonerdehydrat mit Salzsäure und Ammoniak, beide Niederschläge trocknen an der Luft zu einem weifsen zerreiblichen Pulver, was man irrthümlich als reines Hydrat betrachtet hat; beim Glühen hinterlassen aber beide reine Thonerde.

Gegen *Basen* spielt die Alaunerde zum Theil (analog der Kieselsäure S. 337) die Rolle einer Säure und bildet damit gleichsam *alaunerdesaure Salze*. Verbindet sich namentlich mit den fixen Alkalien sowohl auf trockenem, als nassem Wege, die Verbindung mit reinen Alkalien ist bei Ueberschufs der letzteren löslich in Wasser (s. o.), alle übrigen sind in Wasser unlöslich. — Auch mit vielen organischen Farbestoffen bildet sie innige unlösliche Verbindungen. (Anwendung derselben zu Lackarten und Beitzen.)

## *Alumium und Stickstoff.*

*Salpetersaure Alaunerde*, durch Auflösen des Hydrats in Salpetersäure erhalten, bildet ein schwierig in Blättchen krystallisirendes, leicht zerfliefsliches Salz von saurem und herbem Geschmack. — Nicht officinell.

Auch in *Ammoniak* ist das Alaunerdehydrat ein wenig löslich; reichlicher verbindet es sich nach *Wöhler* damit, wenn Aetzammoniak auf Alumium einwirkt. — Nicht officinell.

## *Alumium und Chlor.*

### *Chloralumium.* Formel: $Al_2\ Cl_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Alumium | = | 342,33 |
| 6 At. Chlor | = | 1327,95 |
| 1 At. Chloralumium | = | 1670,28 |

Wird Alumium in Chlorgas stark erhitzt, so verbindet es sich damit unter Feuerentwickelung zu Chloralumium. — Dieses wird auch erhalten, indem Alaunerdehydrat mit Kohlenpulver, Zucker und Oel zu einem Teig angerieben wird, welche Masse man in verschlossenen Gefäfsen vollkommen verkohlt. Man kann ein sehr inniges Gemenge von Thonerde mit Kohle sich verschaffen, wenn man 3 Th. bis zur Syrupconsistenz abgedampftes wasserhaltiges Chloralumium mit 1 Th. Stärke mengt, abdampft und glüht. Ueber das in einer Porcellanröhre zum Glühen gebrachte kohlige Gemenge leitet man trockenes Chlorgas. Die Alaunerde wird unter Vermittelung des Chlors zerlegt, der Sauerstoff verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenoxyd, das entweicht und das Chlor tritt an das Alumium zu Chloralumium. — Dieses bildet eine dichte oder undeutlich krystallinische, blafs grünlichgelbe, durchscheinende, leicht schmelzbare und flüchtige Masse, die an der Luft schwach raucht und nach Salzsäure riecht. — Zerfliefst schnell an der Luft und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung. — Nicht officinell; dient zur Darstellung des Alumiums.

### *Wasserhaltiges Chloralumium. (Salzsaure Thonerde.)*

Zur Darstellung des wasserhaltigen Chloralumiums vermischt man eisenfreien Alaun so lange mit einer Auflösung von Chlorbaryum, als man noch einen Niederschlag erhält. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Syrupdicke abgedampft, nach dem Erkalten schlägt sich das aufgelöste Chlorkalium vollständig nieder; die rückständige Flüssigkeit enthält das wasserhaltige Chloralumium, sie kann in der Wärme nicht weiter ohne Zersetzung, Entwickelung von Salzsäure, concentrirt werden, in trockener Luft krystallisirt daraus wasserhaltiges Chloralumium. Die Krystalle enthalten 12 Atome Wasser, sie hinterlassen nach dem Glühen reine Thonerde.

## *Alumium und Schwefel.*

### *Schwefelalumium.*

Dieses bildet sich, wenn Schwefel mit glühendem Alumium in Berührung kommt unter Feuerentwickelung. — Es ist eine schwarzgraue, halbmetallischglänzende Masse, die (analog dem Schwefelsilicium, S. 339) Wasser zersetzt, unter Entwickelung von Hydrothionsäure und Bildung von Alaunerde.

### *Schwefelsaure Alaunerde (Alumina sulphurica).*

Formel: $Al_2\ O_3,\ 3\,S\,O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Thonerde | = | 642,33 |
| 3 At. Schwefelsäure | = | 1503,50 |
| 1 At. schwefelsaure Thonerde | = | 2145,83 |

*Synonyme.* Schwefelsaure Thonerde (Sulphas Aluminae seu aluminicus).

Man erhält die schwefelsaure Alaunerde durch Auflösen des Alaunerdehydrats in verdünnter Schwefelsäure, oder Digeriren des natürlich vorkommenden reinen Thons mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure; auch Digeriren eines Gemenges von Eisenvitriol, Thon und Wasser, und Ver-

dampfen der gesättigten klarfiltrirten wässerigen Lösung. — Die *Eigenschaften* derselben sind: Sie krystallisirt als *einfach schwefelsaure Alaunerde* schwierig in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, die luftbeständig sind, herbsüfslich schmecken und sauer reagiren. — Sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung kann Syrupsdicke erlangen. In der Hitze wird sie zerlegt, in gelinder Wärme entweicht das Krystallisationswasser, es bleibt eine poröse weifse Masse, *wasserleere einfach schwefelsaure Alaunerde*, welche anfangs in Wasser unlöslich ist, mit der Zeit durch Liegen an der Luft aber wieder Löslichkeit erhält. Bei stärkerer Hitze entweicht alle Schwefelsäure und es bleibt reine Alaunerde. In Weingeist ist die schwefelsaure Alaunerde unlöslich. — An sich nicht officinell; dient aber zur Bereitung des Alauns, und ist Reagens auf Kali (s. o.).

*Basisch schwefelsaure Alaunerde* kommt natürlich vor als *Aluminit* (s. Bd. 2); wird künstlich erhalten durch Niederschlagen der einfach schwefelsauren Alaunerde mit einer unzureichenden Menge Ammoniak, um sie vollständig zu zerlegen. — Ein weifses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Salz, das aus 1 At. Alaunerde, 1 At. Schwefelsäure und 9 At. Wasser besteht. — Nicht officinell.

*Ammoniak-Alaun*, der dem Kalialaun sehr ähnlich und zum Theil mit demselben vorkommt, wird mit letzterem beschrieben.

Ueber die Verbindungen des Alumiums mit *Selen*, *Tellur*, *Phosphor* und *Arsen* s. *Wöhler* in *Poggendorff's* Ann. Bd. XI. S. 160 ff.

*Phosphorsaure Alaunerde* kommt natürlich vor als *Wawellit* (s. Bd. 2).

## *Alumium und Kohlenstoff.*

Mit Kohlenstoff scheint sich das Alumium nicht chemisch verbinden zu können. Vergl. indessen *Pyrophor*.

Auch mit *Kohlensäure* verbindet sich die *Alaunerde* nicht. Schlägt man ein Alaunerdesalz mit einem kohlensauren Alkali nieder, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und Alaunerdehydrat fällt nieder, zum Theil jedoch auch in Verbindung mit einem kohlensauren Alkali.

Von Verbindungen der *Boraxsäure* mit *Alaunerde* ist nichts officinell.

## *Alumium und Silicium.*

Die Natur liefert uns eine Menge Verbindungen der *Kieselerde* mit *Alaunerde*, zum Theil mit andern Erden und Metalloxyden verbunden, die im 2ten Bande zum Theil beschrieben sind. — Hier sollen nur wegen ihrer technisch-pharmaceutischen Anwendung die *wasserhaltenden* Thonsilicate erwähnt werden, welche im Allgemeinen die verschiedenen *Thonarten* ausmachen, die nach ihrer Reinheit und Güte *Porcellanerde*, *gemeiner Töpferthon* oder *Letten* und *Lehm* genannt werden. — Diese Erdarten fühlen sich fettig an, zertheilen sich in Wasser zu einem zarten Gemenge, welches bei wenig Wasser ein zäher knetbarer Teig ist, aus dem sich Geschirre formen lassen, die in der Hitze erhärten. Sie werden meistens mit einer schmelzbaren Decke, *Glasur*, überzogen, und erhalten nach der Beschaffenheit der Erden und Glasur, so wie der Art ihrer Zubereitung, verschiedene Namen, als: *Porcellan*, *Steingut*, *Fayence*, *Steinzeug*, *ordinär Töpfergeschirr*. Der Lehm wird zu *Ziegeln* und *Backsteinen* verwendet. In Apotheken finden diese Geschirre häufige Anwendung. Man hat sich vorzüglich in Acht zu nehmen, keine solche zu Arzneimitteln zu gebrauchen, welche ihnen von der Glasur schädliche Theile mittheilen. Das Ausführlichere kommt im ersten Theil des 2ten Bandes vor. — Die Prüfung der Glasur auf Arsen und Blei s. S. 305 und bei Blei. — Ueber *bleifreie* Töpferglasur s. Repert. f. die Pharm. Bd. XXXIII. S. 150. — Vergl. über Töpferwaaren auch *Dumas* Handbuch der angewandten Chemie, deutsche Uebersetzung, Bd. 2. S. 677—741.

## *Glycium.* Symb. G.

Atomgew. = 331,26.

So wird die im Jahr 1828 von *Wöhler* im reinen Zustande dargestellte Basis der *Glycin-*, *Süfs-* oder *Beryll-Erde* genannt. Man erhält es analog dem Alumium (S. 338) durch Zerlegen des Chlorglyciums mit Kalium in der Hitze und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser. — Dunkelgraues unschmelzbares Pulver, welches unter dem Polirstahl *dunkeln* Metallglanz annimmt; an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, zerlegt auch nicht Wasser. Bis zum Glühen an der Luft erhitzt, verbrennt es mit glänzendem Licht zu *Glycinerde* u. s. w. (s. o.). Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie das Alumium, nur wässeriges Ammoniak wirkt nicht darauf ein. — Die Glycinerde wurde von *Vauquelin* 1798 entdeckt; — findet sich sparsam im Mineralreich; im Smaragd, Beryll und Euklas, in Verbindung mit Alaun- und Kieselerde. — Sie ist ein weifses geschmackloses Pulver, von 2,96 spec. Gewicht, bildet mit Wasser ein *Hydrat* und mit Säuren die *Glycin-* oder *Süfserde-Salze.* Diese sind farblos, meistens in Wasser löslich, die löslichen haben einen fast zuckersüfsen Geschmack, etwas herb, röthen Lakmus und werden durch Alkalien zerlegt, ein Ueberschufs von Aetzkali oder Natron, so wie von kohlensauren Alkalien, löst den Niederschlag wieder auf. Mit Fluorkalium heifs vermischt, bilden die Lösungen ein schwerlösliches Doppelsalz in kleinen Schuppen. — Gegen *Chlor, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor* und *Arsen* verhält sich das Glycium dem Alumium gröfstentheils analog.

Keine Verbindung des Glyciums ist jetzt officinell. Sonst hatte man in Apotheken den Smaragd (vergl. Bd. 2).

## *Thorium.* Symb. Th.

Atomgew. = 744,90.

Von *Berzelius* 1829 in einem neuen Fossil, *Thorit*, entdeckt. — Wird analog dem Alumium (S. 338) durch Zerlegung des Chlorthoriums (welches man wie das Chloralumium erhält) oder des Fluorthoriumkaliums mit Kalium in der Hitze erhalten. — Ein dunkel bleigraues gewichtiges Pulver, das durch Druck Metallglanz von eisengrauer Farbe annimmt; unschmelzbar, nicht flüchtig. Wasser oxydirt es weder kalt noch heifs; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit so glänzendem Licht wie Phosphor in Sauerstoffgas (S. 199) zu *Thorerde.* Diese erhält man auch durch Behandeln des Thorits mit Salzsäure, Fällen der Metalle mit Hydrothionsäure, Versetzen des Filtrats mit Ammoniak, Auflösen des gewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen der Auflösung bis auf wenig Flüssigkeit, Waschen des Salzes mit kochendem Wasser und Glühen des ungelösten Rückstandes. — Ein weifses geschmackloses Pulver, unschmelzbar, sintert aber durch Glühen zusammen und bildet eine harte Masse von 9,402 spec. Gewicht. — Besteht aus gleichen Atomen Thorium und Sauerstoff. Mit Wasser bildet sie ein weifses *Hydrat* und mit Säuren die *Thorerde-Salze.* Die geglühte Thorerde ist nur in concentrirter Schwefelsäure löslich, das feuchte Hydrat löst sich aber leicht in Säuren auf. Diese Salze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, theils löslich, theils unlöslich in Wasser; die löslichen schmecken rein herb adstringirend. Die Lösungen trüben sich zum Theil beim Erhitzen und hellen sich in der Kälte wieder auf. Alkalien fällen daraus Thorerde-Hydrat, welches in überschüssigen ätzenden Alkalien unlöslich ist, aber löslich in kohlensauren; Kleesäure und Kalium-Eisen-Cyanür fällen sie weifs; auch festes schwefelsaures Kali trübt die Lösung langsam. (Es bildet sich ein Doppelsalz, das in einer Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist.) Hydrothionsäure *fällt sie nicht.* — Gegen *Schwefel* und *Phosphor* verhält sich das Thorium dem Alumium analog. Die Verbindung erfolgt unter Feuererscheinung. Schwe-

felthorium ist in Säuren unauflöslich, nur Königswasser löst es auf als schwefelsaure Thorerde. In lufthaltigen Gefäfsen erhitzt, läfst es den Schwefel leicht fahren, und Thorerde bleibt. — Nicht officinell. (Ueber Thorium und seine Verbindungen vergl. *Berzelius* in *Poggendorff's* Annalen Bd. XVI. S. 385 ff.)

---

# ZWEITE ABTHEILUNG.

## Metalle.

§. 609. Die Metalle zeichnen sich durch folgende allgemeine *Eigenschaften* aus: Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur fest (nur Quecksilber ist tropfbarflüssig), ihr spec. Gewicht geht von 0,860 bis 22; sie sind undurchsichtig (nur im höchst feinzertheilten Zustande ist Gold etwas durchscheinend), sie haben einen eigenthümlichen starken Glanz (Metallglanz); theils sind sie spröde und leicht zersprengbar (sogenannte Halbmetalle), theils dehnbar unter dem Hammer (vollkommene Metalle), unlöslich in Wasser und Weingeist, an sich geschmacklos (?). *Es sind die vorzüglichsten Wärme- und Elektricitäts-Leiter und die besten Erreger des Galvanismus.* Alle (?) sind schmelzbar in der Hitze; auch im geschmolzenen Zustande sind sie völlig undurchsichtig. — Die Metalle verbinden sich alle mit Sauerstoff und bilden Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und gewöhnlich den Glanz und die übrigen physikalischen Eigenschaften der Metalle entbehren. Die Metalloxyde sind in der Regel Salzbasen, nur wenige bilden Säuren, oder es sind Suboxyde (?) und Hyperoxyde. — Mit Wasserstoff gehen die Metalle keine innige chemische Verbindungen ein. — 18 Metalle sind für den Pharmaceuten besonders von Interesse.

Man theilt die Metalle jetzt ein in:

1) *Leichte Metalle*, deren specifisches Gewicht zwischen 0,860 und 4 (?) liegt. Diese sind weich, ohne Klang, in der Kälte mehr oder minder spröde, leicht schmelzbar und zum Theil flüchtig. Sie zeichnen sich durch ihre grofse Affinität gegen Sauerstoff aus, sind darum sehr schwierig davon zu trennen; sie zerlegen in der Regel Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, oft mit grofser Heftigkeit. Man kennt sie erst seit 1807; ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind alle starke Salzbasen. Dahin gehören die *Alkalimetalle*, welche man eintheilen kann in

a) *Metalle der reinen Alkalien*, deren Oxyde die S. 197

beschriebenen reinen fixen anorganischen Alkalien bilden. Officinelle Verbindungen liefern Kalium und Natrium.

b) *Metalle der erdigen Alkalien,* deren Oxyde die ebendaselbst beschriebenen erdigen Alkalien liefern. Officinelle Verbindungen liefern Barynm, Calcium und Magnium.

2) *Schwere Metalle, Erzmetalle.* Das specifische Gewicht derselben beträgt 6 bis 22. Sie bilden mit Sauerstoff, aufser den Basen, auch einige Säuren. — Man theilt sie ein in:

a) *Unedle Metalle,* welche grofse Affinität zum Sauerstoff haben, und denselben durch blofses Erhitzen nicht vollständig fahren lassen. — Sie sind theils spröde und leicht flüchtig, wie Antimon, Wismuth, zum Theil auch Zink; theils spröde, schwer schmelzbar und nicht flüchtig, Mangan; oder theils dehnbar und leicht schmelzbar, Zinn, Kadmium, Blei; theils schwer schmelzbar, Eisen, Kupfer.

b) *Edle Metalle;* diese haben geringe Affinität zum Sauerstoff, und lassen ihn durch blofses Erhitzen vollständig fahren. Sie sind theils leicht schmelzbar und flüchtig, Quecksilber; meistens aber schwer schmelzbar und feuerbeständig, Silber, Gold, Platin.

Ueber Metalle und ihre Verbindungen im Allgemeinen vergleiche auch *Berzelius* in dessen Lehrbuch der Chemie, 1833, Bd. II. S. 241—279.

---

## ERSTE UNTERABTHEILUNG.

### Leichte Metalle und ihre Verbindungen.

### A) *Metalle der reinen Alkalien.*

### I. *Kalium.* Symb. K.

Atomgew. = 489,92.

*Synonyme.* Potassium, Kalimetall.

Das Kalium wurde 1807 zuerst von *Davy* durch galvanische Elektricität erhalten, und hierdurch die Zusammengesetztheit der fixen Alkalien aus Metall und Sauerstoff dargethan, welche man früher, so wie die Erden, für einfache unverbrennliche Körper hielt. — Kalium kommt in der Natur ziemlich häufig, meistens als Oxyd, an Säuren gebunden, vor; im Mineralreich an Salpetersäure gebunden, als Salpeter, in mehreren Steinen, Feldspath, Glimmer, Talk u. s. w., in kleiner Menge im Meerwasser, eben so an Chlor gebunden im Kochsalz; vorzüglich im Pflanzenreich, weniger im Thierreich an organische und anorganische Säuren gebunden.

§. 610. Man erhält das Kalium: a) Durch Zerlegung von kohlensaurem Kali durch Kohle in der Weifsglühhitze am besten nach *Brunner's,* von *L. Gmelin* und *Wöhler* verbesserten

Methode, indem verkohlter Weinstein, mit noch ⅓ von dem Gewicht des kohlensauren Kali's, Kohle innig vermengt, in einer Retorte von *geschmeidigem* Eisen, deren Hals in eine Vorlage, die zum Theil mit Steinöl gefüllt ist, taucht, bis zum Weifsglühen erhitzt wird, so lange sich noch Gas entwickelt. Das Gefäfs mit Steinöl wird in kaltes Wasser gestellt und möglichst kalt erhalten. Hiebei bildet sich häufig eine Menge einer schwarzen, etwas zähen, doch auch bröckelnden Masse (Kohlenoxydkalium?), oft erhält man fast nichts als diese Masse, die, mit Wasser in Berührung gebracht, mit Explosion und mit violetter Flamme verbrennt, wobei sich krokonsaures und *kleesaures* Kali bilden. (*Butzengeiger's* Apparat, von *Walchner* beschrieben, siehe im Magaz. f. Pharmacie Bd. 17. S. 160.) Durch die Einwirkung der Kohle auf das Kali und die Kohlensäure entsteht Kalium und Kohlenoxydgas, auf 1 At. kohlensaures Kali entstehen mit 2 At. Kohle 3 At. Kohlenoxyd und 1 At. Kalium ($CO_2 + KO) + 2C = 3CO + K$), oder 9 At. Kohlenoxyd auf 3 Atome Kalium. Von diesen 3 At. Kalium verbinden sich 2 At. mit 7 At. Kohlenoxyd zu der erwähnten schwarzen Masse, und 1 At. Kalium und 2 At. Kohlenoxyd entwickeln sich, und nur dieses Drittel Kalium kann nach diesem Verfahren erhalten werden. — Man mischt mit dem kohlensauren Kali einen Ueberschufs von Kohle, um das Uebersteigen zu vermeiden. Da ein Theil der schwarzen Materie sich in dem Hals der Retorte ansetzt, so ist derselbe von Zeit zu Zeit mit einer Eisenstange in der Form eines Bohrers zu säubern. — b) Kalihydrat wird durch in einem beschlagenen Flintenlauf oder Retorte von Stabeisen befindliches weifsglühendes Eisen zerlegt. Zur vollständigen Reinigung mufs das Kalium unter erhitztem Steinöl geschmolzen und durch Leinwand geprefst oder nochmals überdestillirt werden. Das erhaltene Metall wird in wohlverschlossenen Gefäfsen unter rectificirtem Steinöl, unter Eupion, Paraffin, oder in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. — Nicht immer gelingen diese Arbeiten; die Hauptsache ist, eine zweckmäfsige feuerfeste Vorrichtung, ein dauerhafter feuerfester Beschlag und die vorsichtige nur langsam bis zum Weifsglühen zu steigernde Feuerung. Sehr häufig schmilzt der Beschlag, bevor das Kali reducirt wird, und das dem Sauerstoff der Luft blosgegebene Eisen verbrennt schnell in der Weifsglühhitze. Daher Gebläsefeuer, besonders bei der Reduction des kohlensauren Kali's mittelst Kohle, nicht nöthig, oft zweckwidrig ist.

§. 611. Die *Eigenschaften* des Kaliums sind: Es ist ein zinnweifses Metall von starkem Metallglanz, dem Quecksilber ähnlich, leichter als Wasser, sein spec. Gewicht beträgt 0,865; in der Kälte ist es hart und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, bei 46° R. flüssig, verflüchtigt sich in schwacher Rothglühhitze in grünen Dämpfen, und läfst sich in verschlossenen Gefäfsen vollständig überdestilliren. — Das Kalium ist für sich nicht officinell; doch hat man es zum Brennen auf die Haut, anstatt Moxa vorgeschlagen. — Anwendung desselben bei Analysen, zur Reduction vieler Oxyde; vorzüglich zur Zerlegung vieler Chloride und Darstellung der Radikale der Erden (S. 338 und 343), desgleichen zur Zerlegung organischer Körper.

### *Kalium und Sauerstoff.*

§. 612. Das Kalium hat sehr grofse Affinität zum Sauerstoff, es entzieht ihn oft schon bei gewöhnlicher Temperatur den meisten Körpern. Auf Wasser geworfen, verbrennt es mit farbigem Licht, indem es darauf hin und herfährt, und zuletzt mit schwacher Explosion verschwindet. Hiebei wird das Wasser zersetzt, Kali erzeugt, und die starke Hitze ist meistens hinreichend, den entwickelten, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommenden Wasserstoff zu entzünden, wobei unter Explosion wieder Wasser erzeugt wird. Gefahr bei diesem Versuch, durch die plötzliche Verbindung des neugebildeten Kaliumoxyds mit dem Wasser, wodurch eine Explosion entsteht. Alle Sauerstoffsäuren, Oxyde und Salze, werden durch Kalium, oft unter Feuerentwicklung, zerlegt, die Metall- und anderen Oxyde werden hiebei nicht selten vollständig reducirt.

Man kennt 3 Oxydationsstufen des Kaliums: das *Suboxyd*, das *Oxyd* und das *Hyperoxyd*, von denen nur das Oxyd im wasserhaltenden Zustande officinell ist.

*Kalium-Suboxyd (Kalium-Oxydul)* bildet sich beim langsamen Oxydiren des Kaliums unter Steinöl, wenn Luft etwas zutreten kann oder das Oel nicht möglichst frei von Sauerstoff ist, oder wenn Kalium mit Kali gemengt und erhitzt wird. — Eine bläulichgraue, spröde, leicht schmelzbare Masse (mit welcher sich Kalium schnell überzieht, wodurch es seinen Glanz verliert), zieht noch mit Begierde Sauerstoff an und oxydirt sich höher. *Bestandtheile:* 2 At. Kalium und 1 At. Sauerstoff (?). Ist vielleicht ein Gemenge von Kalium und Kali.

### *Kaliumoxyd, Kali.* Formel: KO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Kali(umoxyd) | = | 589,92 |

Beim Erhitzen von Kaliumhyperoxyd (S. 355) bis zum Weifsglühen oder von einem Gemenge von gleichen Atomen trockenem Kalihydrat (s. u.) und Kalium, erhält man das reine wasserleere Oxyd — *Kali.* — Ein fester, grauer, spröder, schwer schmelzbarer, feuerbeständiger, geruchloser, überaus ätzender Körper.

### *Kali und Wasser.*

§. 613. Das Kali hat sehr grofse Affinität zum Wasser, es zieht dasselbe mit Begierde aus der Luft an, und zerfliefst, erhitzt sich damit sehr stark und bildet, je nach den Mengeverhältnissen, *trockenes Hydrat, krystallisirtes Kali,* oder die *wässerige Lösung* desselben. Beim Verbrennen von Kalium auf Wasser schwimmt das neugebildete Oxyd in Gestalt einer durchsichtigen Kugel auf dem Wasser, und bei dem Zeitpunkt, wo alles Metall oxydirt ist, vereinigt es sich mit dem Wasser mit einer so heftigen Wärmeentwicklung, dafs eine Explosion entsteht.

## *Trockenes Kali-Hydrat (Kali hydratum siccum).*

*Synonyme.* Trockenes Aetzkali, ätzendes Pflanzenlaugensalz (Kali causticum siccum, Hydras kalicus siccus, Alkali vegetabile causticum, Potassa pura, Lixiva pura). Im geschmolzenen Zustande, *Aetzstein* (Kali causticum fusum, Lapis causticus, Cauterium potentiale, Hydras Potassae seu kalicus fusus).

## *Flüssiges wässeriges Kali (Liquor Kali caustici).*

*Synonyme.* Meisterlauge (Liquor Hydratis kalici, Lixivium causticum, Potassa pura liquida).

Die Bereitung des wässerigen Aetzkali's scheint schon den Griechen und Römern bekannt gewesen zu seyn. *Paul Aegineta* und *Geber*, letzterer im 8ten Jahrhundert, lehrten dessen Bereitung bestimmter; gewöhnlich wurden gleiche Theile Pottasche und Kalk geschmolzen und ausgelaugt. *Black*, welcher 1756 den Vorgang des Processes bei Bereitung des Aetzkali's genauer erforschte, gab ein, dem heutigen ähnliches Verfahren an, welches 1758 von *Dossie* u. a. verbessert wurde. Das trockne Aetzkali scheint schon im 13ten Jahrhundert bekannt gewesen zu seyn. Vor Entdeckung des Kaliums hielt man das geschmolzene Aetzkali für wasserleer, bis *Davy* zeigte, dafs es ein Hydrat sey, und das wasserleere Kali darstellen lehrte. — Das Kali kommt nie rein in der Natur vor (das Vorkommen seiner Verbindungen s. u.); zur Darstellung desselben dient das kohlensaure Kali.

§. 614. Man bereitet das Aetzkali zum pharmaceutischen Gebrauch, indem einfach kohlensaures Kali in einem eisernen Kessel in 10—12 Theilen Wasser gelöst, und der kochenden Lösung so lange Kalkhydrat (gelöschter Kalk) zugesetzt wird, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr mit Säuren braust und das Kalkwasser nicht trübt. Zu 1 Theil kohlensaurem Kali sind eigentlich schon $^4/_{10}$ *reiner* Kalk hinreichend. Von gewöhnlichem Kalk nimmt man ungefähr auf 3 Theile kohlensaures Kali 2 Theile, höchstens eben so viel als Kali. (Auch läfst sich die Lösung von kohlensaurem Kali durch blofse Digestion mit der angemessenen Menge Kalk in verschlossenen Gefäfsen zerlegen.) Die Flüssigkeit wird schnell filtrirt, der Rückstand ausgelaugt und alles Flüssige möglichst schnell in einem eisernen Kessel eingekocht. Verhält sich das specifische Gewicht der Flüssigkeit zum Wasser wie 4 : 3, d. i. fafst ein Gefäfs, welches von drei Unzen Wasser angefüllt wird, vier Unzen Lauge, so ist es das *flüssige Aetzkali, Liquor Kali caustici.* Dampft man die Flüssigkeit ferner so weit ab, bis ein Tropfen, auf ein kaltes Blech gebracht, sogleich erstarrt, so erhält man das *trockene Kali (Kali causticum siccum).* Läfst man dieses in einem eisernen oder silbernen Geschirr so lange bei schwacher Rothglühhitze schmelzen, bis es nicht mehr schäumt, sondern ruhig, wie Oel, fliefst, und giefst es in die erwärmte, mit wenig Fett ausgestrichene Form zum Höllenstein (S. 186), so ist es der *Aetzstein (Lapis causticus* — s. o.). Nach

*Wagner* (*dessen* Schrift über das Kalium, Wien 1825) soll man der in eisernen Gefäfsen schmelzenden Masse 1/100 Salpeter zusetzen und so lange bei vermehrtem Feuer schmelzen, bis alles ruhig fliefst, wobei sich viel Eisenoxyd ausscheidet. (Ueber *dessen* weitere Vorschläge siehe die angezeigte Schrift S. 130 ff.) Wenn der Zusatz vom Kalkhydrat nach und nach in kleinen Portionen geschieht, ist der gebildete kohlensaure Kalk körnig und setzt sich leicht aus der Flüssigkeit ab, geschicht er auf einmal, so erhält man eine aufgequollene Masse, von welcher die Lauge nur schwierig zu trennen ist.

Fast chemisch rein erhält man das Aetzkali, wenn die auf angeführte Art aus chemisch reinem kohlensauren Kali erhaltene, zur Syrupsdicke verdampfte Lauge mit 1/3 Alkohol vermischt, und die durch Absetzen in verschlossenen Gefäfsen erhaltene klare Flüssigkeit in Gefäfsen von Silber oder Platin so schnell als möglich bis zum glühenden Schmelzen verdampft und erhitzt wird.

Bei Bereitung des Aetzkali's müssen alle färbenden organischen Theile, selbst Holz, Metalle, welche das Kali auflöst, Zinn u. s. w., vermieden werden. Nur eiserne oder silberne Geschirre taugen zum Abdampfen. Selbst beim Durchseihen ist es zweckmäfsig, Tenakel von Eisen anzuwenden, die Leinwand dazu mufs dicht und gebleicht seyn. Wolle, so wie die meisten thierischen Theile, werden schnell davon aufgelöst. Das Durchseihen und Abdampfen mufs, weil das Kali schnell Kohlensäure anzieht, möglichst beschleunigt werden. Der nach dem Abtröpfeln des Flüssigen auf dem Seihtuch bleibende Rückstand wird noch ein oder einige Mal mit kochendem Wasser angerührt und wieder colirt, bis er nicht mehr stark ätzend ist. Die sich bei dem Abdampfen trübende Lauge läfst man in verschlossenen Gefäfsen ablagern. Sehr zweckmäfsig sind zum Auslaugen des Aetzkali's verschliefsbare Decantirgefäfse.

*Erklärung.* Wenn Kalk mit einer verdünnten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali in Berührung kommt, so entzieht er dem Kali die Kohlensäure, bildet unlöslichen kohlensauren Kalk, welcher durch Absetzen und Durchseihen von dem in der Flüssigkeit gelösten reinen Kali getrennt wird. Wird aber weniger als 10—12 Theile Wasser auf 1 Theil kohlensaures Kali genommen, so trennt selbst ein Ueberschufs an Kalk nicht alle Kohlensäure vom Kali, und eine sehr concentrirte Kalilösung entzieht umgekehrt dem kohlensauren Kalk die Kohlensäure! daher *eine gehörige Verdünnung der Lauge* zum Gelingen der Operation wesentlich ist (vgl. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 35. S. 17). — Der Salpeter wird nach *Wagner* darum zugesetzt, weil sich, nach *dessen* Beobachtung, beim Schmelzen von Kalihydrat in eisernen Gefäfsen eine Verbindung von Kaliumsuboxyd (S. 349) und Eisenoxydul bildet, welche die Masse grau färben und ihr die Eigenschaft ertheilen, in Wasser geworfen, Wasserstoff zu entwickeln. Salpeter zerstört diese Verbindung, indem er beide Substanzen vollkommen oxydirt, wobei sich das Eisenoxyd ausscheidet (s. a. a. O. S. 131).

§. 615. Die *Eigenschaften* des trockenen Kalihydrats sind. Man hat zwei Arten von Kalihydrat zu unterscheiden: 1) *Hydrat mit 22,29 pCt. = 3 At. Wasser.* Dieses ist meistens ganz weifs, wachsartig, grofsblättrig im Bruch, noch vor der Glühhitze schmelzend. 2) *Hydrat mit 16,05 pCt. = 1 At. Wasser;* grau, wenig krystallinisch, beide werden an der Luft feucht, letzteres aber wieder trocken, ehe es zerfliefst, es besitzt ein spec. Gewicht von 1,706. Das aus der concentrirten Auflösung bei starker Kälte krystallisirte enthält 50,1 pCt. = 5 At. Wasser.

Seine grofse Affinität zum Wasser ist §. 613 erwähnt worden. Aus diesem Grunde, und weil es eben so begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, mufs es in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Es bedarf bei gewöhnlicher Temperatur nur ½ Wasser zu seiner Lösung. Die Lösung von 1 und 2 erfolgt unter beträchtlicher Erhitzung. Sie ist im concentrirten Zustande eine farblosdurchsichtige Flüssigkeit von ölartiger Consistenz; wenn ihr specifisches Gewicht = 1,33 ist, so ist es die *Meisterlauge*, welche auch durch Lösen von einem Theil Kali in zwei Theilen Wasser bereitet werden kann; möglichst concentrirt hat sie ein specifisches Gewicht von 1,60; beim Erkalten krystallisirt hieraus das Kali in wasserhellen vierseitigen Säulen mit vier Flächen zugespitzt, oder in vierseitigen Tafeln und Octaedern. Diese Krystalle schmelzen, mit Schnee gemengt, schnell unter starker Kälteerzeugung (s. S. 93). — Auch in Weingeist ist das Kali leicht löslich.

*Tabelle über den Gehalt der wässerigen Kalilösung an Kali, nach Dalton.*

| Spec. Gew. | Procentgehalt an Kali. | Spec. Gew. | Procentgehalt an Kali. |
|---|---|---|---|
| 1,68 | 51,2 | 1,33 | 26,3 |
| 1,60 | 46,7 | 1,28 | 23,4 |
| 1,52 | 42,9 | 1,23 | 19,5 |
| 1,47 | 39,6 | 1,19 | 16,2 |
| 1,44 | 36,8 | 1,15 | 13,0 |
| 1,42 | 34,4 | 1,11 | 9,5 |
| 1,39 | 32,4 | 1,06 | 4,7 |
| 1,36 | 29,4 | | |

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Kali mufs sich leicht und vollständig in Wasser und Weingeist lösen; ist es in eisernen Gefäfsen geschmolzen, so scheidet sich beim Lösen etwas Eisenoxyd aus, welches seiner Güte zum pharmaceutischen Gebrauche nichts schadet. Mit verdünnten Säuren darf es nur wenig oder nicht brausen und keinen Geruch nach Hydrothionsäure entwickeln. Ein geringes Brausen findet aber immer Statt, selbst wenn es mit Alkohol gereinigt wurde und ist auch nicht als Fehler anzusehen. Die verdünnte wässerige Lösung darf sich beim Neutralisiren mit Säuren nicht merklich trüben. Scheiden sich hiebei bedeutend Flocken ab, oder entsteht gar ein gelatinöses Magma, so ist das Kali kieselhaltig, ist in kieselhaltigen Geschirren geschmolzen, und taugt nicht zum Arzneigebrauch; wird die mit Säuren neutralisirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, eine Auflösung von Chlorcalcium zugesetzt und es entsteht ein weifser Niederschlag, der, mit Schwefelsäure befeuchtet, auf der Kohle der Löthrohrflamme eine grünliche Farbe ertheilt, so enthält das Kali Phosphorsäure, die nach *v. Kobell* in der Asche der meisten Pflanzen enthalten ist (*Kastner's* Archiv, Band 8. S 323), dieser geringe Gehalt an Phosphorsäure schadet seiner arzneilichen Anwendung nicht. Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung darf weder durch Silber- noch Barytsalze bedeutend getrübt werden; auch hier ist eine *geringe* Trübung kein Zeichen seiner Verwerflichkeit, denn ganz chemisch reines Aetzkali wird zum pharmaceutischen Gebrauch nicht verlangt.

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung.* Der Aetzstein wird äufserlich in der Chirurgie als eines der vorzüglichsten Aetzmittel angewendet; in viel Wasser gelöst, zu Bähungen und Injectionen. — Das

Kali dient in der Pharmacie zur Darstellung vieler Präparate; wegen seiner grofsen Affinität zu den Säuren wird es zur Zerlegung vieler Salze verwendet.

§. 616. Das Kali hat zu den meisten Säuren die gröfste Affinität; es zerlegt darum die meisten Salze. — Die officinellen *Kalisalze* haben folgende allgemeine Eigenschaften: Sie sind farblos; in Wasser, zum Theil auch in Weingeist, löslich. In der Regel sind sie entweder luftbeständig oder zerfliefslich. Die einfachsauren sind feuerbeständig, wenn die Säure nicht durch Hitze zerstört wird. Das Kali nimmt von einigen Säuren gerne mehr als ein At. auf, bildet saure Salze, welche zum Theil schwerlöslich sind (Weinstein). Es bildet Doppelsalze. Die nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen leichtlöslicher Kalisalze geben mit Weinsäure und Traubensäure einen weifsen krystallinischen, mit einer Auflösung von Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Noch empfindlicher sind leicht lösliche kohlenstickstoffsaure Salze, kohlenstickstoffsaures Natron, Ammoniak und Magnesia; diese geben mit Kalisalzen einen gelben Niederschlag oder Krystalle, die nur in 260 Theilen Wasser löslich sind. Minder empfindlich ist die schwefelsaure Alaunerde, welche einen weifsen krystallinischen Niederschlag bildet (S. 343). — Das Kali verbindet sich ferner mit mehreren *Erden* (Kiesel-, Alaunerde, S. 337 und 342) auf nassem und trockenem Wege, und bildet im letzteren Falle damit glasartige Verbindungen; desgleichen verbindet es sich mit mehreren schweren Metalloxyden. — Vor dem Löthrohr entdeckt man Kali mittelst Nickeloxyd, welches sich damit blau färbt.

## *Kalium-Hyperoxyd.*

Beim Verbrennen des Kaliums an trockener Luft erzeugt sich *Hyperoxyd*, desgleichen im unreinen Zustande beim Schmelzen des Salpeters und Glühen des Aetzkali's an der Luft oder im Sauerstoffgas. (Vergl. auch *Bridges* im Magaz. f. Pharm. Bd. 23. S. 182.) Pomeranzengelbe Masse, welche aus 1 At. Kalium und 3 At. Sauerstoff besteht, läfst den überschüssigen Sauerstoff fahren, wenn es sehr stark geglüht wird oder mit Wasser in Berührung kommt. — Mancher lapis causticus enthält Hyperoxyd, daher braust er auf, wenn man ihn in Wasser löst. (Nach *Wagner* rührt das Brausen nicht von Sauerstoff, sondern von Wasserstoff her. Es werde nämlich das Aetzkali beim anhaltenden Schmelzen in eisernen Gefäfsen partiell desoxydirt und eine Verbindung von Kalium-Suboxyd und -Eisenoxydul gebildet?? s. S. 351.) — Nicht officinell.

## *Kalium und Stickstoff.*

Hier verdient noch zuerst als ehemals officinell angeführt zu werden das *salpetrigsaure Kali* (*Kali hypo-nitrosum*), im unreinen Zustande als *Spiefsglanz-Salpeter* (*nitrum antimoniatum*) bekannt. Es wird durch längeres Glühen des Salpeters, jedoch nicht bis zu dessen vollständiger Zersetzung, Lösen der Salzmasse in Wasser und Krystallisiren erhalten. Völlig rein wird es nach S. 219 erhalten. — Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitete man es sonst durch Krystallisation der Lauge bei Bereitung des *sauren antimonsauren Kali's* (*gewaschenen schweifstreibenden Spiefsglanzkalk*). Es ist, auf diese Art erhalten, mit salpeter- und schwefel-saurem Kali verunreiniget. — Dasselbe hat das Ansehen des Salpeters, reagirt schwach alkalisch, wird an der Luft feucht, entwickelt mit Salpe-

tersäure und andern starken Säuren an der Luft rothe Dämpfe (salpetrige Säure). — Ist jetzt nicht mehr gebräuchlich. (Von dem *eingedickten* Spiefsglanzsalpeter s. bei Antimon.)

*Salpetersaures Kali (Kali nitricum).* Formel: KO, $N_2$ $O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 1 At. Salpeter | = | 1266,96 |

*Synonyme.* Salpeter, prismatischer Salpeter (Nitrum, Nitras Kali seu kalicus vel Potassae, Lixivae.)

Der Salpeter ist wohl den Alten schon bekannt gewesen, da er sich häufig in Asien, Aegypten u. s. w. findet, wurde aber in früheren Zeiten zuweilen mit kohlensaurem Natron verwechselt. *Geber* bereitete schon im 8ten Jahrhundert die Salpetersäure daraus. Die erste genaue Nachricht von der Natur des Salpeters gab im 13ten Jahrhundert *Roger Baco.* — Er findet sich an vielen Orten auf der Oberfläche der Erde, vorzüglich häufig in warmen Klimaten (vergl. auch *Poggendorff's* Annalen Bd. XXIII. S. 160), bei uns findet er sich in lehmigem und kalkhaltigem Boden, wo stickstoffhaltige organische Substanzen verwesen, in einigen Pflanzen u. s. w. (Ueber die Bildung des Salpeters s. S. 221.)

§. 617. Der Salpeter wird im Grofsen in den Salpeterplantagen erzeugt. Es werden nämlich Gemenge von Dammerde, faulenden thierischen Theilen, ausgelaugter Asche, Stroh u. s. w. verfertigt; diese an kühlen luftigen und schattigen Orten in Haufen aufgeworfen, oder Wände davon aufgebaut, und mit einem Dach vor Regen verwahrt; von Zeit zu Zeit werden die Haufen oder Wände umgeschaufelt (oder man bohrt Löcher in dieselben), mit Urin befeuchtet und nach ein bis zwei Jahren auf Salpeter benutzt. (Ueber vorzügliche Gemenge zur künstlichen Bildung des Salpeters vergl. *Fontenelle* im Magaz. für Pharm. Bd. 6. S. 60.) Man prüft die Erde durch den Geschmack, oder dadurch, dafs man ein polirtes glühendes Eisen hineinsteckt; findet sich dieses nach einiger Zeit stark rostig, so ist die Erde reif. Besser ist es, man laugt eine Probe aus und berechnet den Gehalt. Von 1 Kubikfufs Erde sollen ungefähr 8 Loth Salpeter erhalten werden. — Manche thonige Erde, die in Ställen u. s. w. sich befindet, erzeugt mit der Zeit ohne Kunst so viel Salpeter, dafs sie sudwürdig ist. — Die Erde wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Lauge über Holzasche gegossen, abgelassen und zum Krystallisationspunkt (S. 164) versotten. Die Krystalle von Kochsalz, welche sich aus der heifsen Lauge absondern, entfernt man, und läfst den Salpeter durch Abkühlen krystallisiren. — Eine stark kalkhaltige Lauge versetzt man vortheilhaft mit schwefelsaurem Kali, entfernt den entstehenden Gyps, und krystallisirt das Flüssige. — Der so erhaltene Salpeter heifst *roher Salpeter (Nitrum crudum), Salpeter vom ersten Sud.* — Dieser wird zum pharmaceutischen Gebrauch durch Lösen in seinem gleichen Gewicht Wasser und Krystallisiren gereinigt. Die Lösung prüft man mit kohlensaurem Kali, ob sie sich damit trübt, setzt in diesem Fall, so lange als Trübung entsteht, davon hinzu, und filtrirt sie heifs — Der erhaltene Salpeter wird mit kaltem Wasser gewaschen, und, auf mit Papier belegten Sieben oder Horden, in

gelinder Wärme getrocknet. Aus der rückständigen Lauge erhält man durch Abdampfen und Krystallisiren den übrigen, aber unreinen, Salpeter. — Zu den meisten pharmaceutischen Arbeiten ist der so erhaltene Salpeter in der Regel hinreichend rein, ist dieses nicht der Fall, so mufs er wiederholt auf die angeführte Art gereinigt werden. — Im Grofsen reinigt (läutert) man ihn auch vortheilhaft auf folgende Art: 100 Theile roher, gröblich zerstofsener Salpeter werden mit 20 Theilen kaltem Wasser in einer Tonne übergossen, das Gemenge läfst man unter fleifsigem Rühren 2 bis 3 Tage stehen, zapft das Flüssige ab, übergiefst den Salpeter wieder mit 10 Theilen, und nach dem Ablassen mit 5 Theilen Wasser, wobei er wie erwähnt behandelt wird, löst ihn jetzt in der geringsten Menge kochendem Wasser und läfst die Flüssigkeit durch Abkühlen krystallisiren. Oder man laugt den Salpeter wiederholt mit einer kalten gesättigten Lösung von reinem Salpeter aus, bis er von fremden Salzen befreit ist, und verfährt wie vorher. Dem Wasser zur heifsen Lösung wird auch wohl $\frac{1}{2000}$ des angewendeten Salpeters Leim zugesetzt, um ihn zu klären. — Auch reinigt man ihn, indem man die gesättigte heifse Lösung bis zum Erkalten rührt, wobei der Salpeter in kleinen zarten Krystallen (als ein krystallinisches Pulver) herausfällt, dieses bringt man auf, auf einem Tenakel ausgespannte Leinwand, und wäscht es mit dem 10ten Theil möglichst kaltem Wasser, welches man in kleinen Mengen nach und nach zusetzt, wohl aus, er kann auf diese Weise chemisch rein erhalten werden. — *Chemisch rein* erhält man den Salpeter ferner, wenn alle Salz- und Schwefelsäure durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersauren Baryt entfernt, und die etwa im Ueberschufs zugesetzten Salze mit reinem kohlensauren Kali zerlegt werden. Der auf eine oder die andere Art von fremden Salzen befreite Salpeter heifst *gereinigter Salpeter* (*Nitrum depuratum*).

*Erklärung.* Die aus den Salpeterplantagen erhaltene Lauge enthält viele erdige und erdig alkalische salpetersaure Salze (salpetersaure Alaunerde, Magnesia und Kalk), diese werden durch das in der zuzusetzenden Asche befindliche kohlensaure Kali zerlegt, und salpetersaures Kali erzeugt. Schwefelsaures Kali erzeugt mit salpetersaurem Kalk durch doppelte Wahlverwandtschaft Gyps, welcher sich ausscheidet, und Salpeter. Beim Abdampfen krystallisiren in der Wärme zuerst ein Theil von denen in heifsem und kaltem Wasser fast gleich löslichen Chlor-Metallen (Kochsalz und Digestivsalz); beim Abkühlen schiefst der Salpeter an. — Beim wiederholten Lösen und Krystallisiren des Salpeters bleiben die fremden Salze in der Mutterlauge, denn der Salpeter krystallisirt durch Abkühlung leichter als jene. Der Zusatz von kohlensaurem Kali dient dazu, die oben genannten salpetersauren erdigen Salze vollends zu zerlegen. — Die Reinigungsart mit kaltem Wasser gründet sich darauf, dafs die dem Salpeter beigemengten Salze darin leicht löslich sind, der Salpeter selbst ist aber etwas schwer löslich in kaltem Wasser, und kann so gröfstentheils von den andern Salzen befreit werden. Eben so nimmt die kalte gesättigte Lösung des Salpeters nur die beigemengten Salze auf, und kann, da sie schon mit Salpeter gesättigt ist, nichts mehr davon aufnehmen. — Das Zerstören der Krystallform durch Umrühren der heifsen Lösung geschieht darum, damit keine anderen Salztheile von den Salpeter-Krystallen eingeschlossen werden, und sie so leichter durch Abwaschen entfernt werden können. (Ueber die Reinigung mit Baryt- und Silber-Solution siehe Chlormetalle und schwefelsaure Salze.)

§. 618. Die *Eigenschaften* des Salpeters sind: Er krystallisirt in farblosdurchsichtigen Krystallen, deren Kerngestalt die gerade rhombische Säule ist; gewöhnlich krystallisirt er

in unregelmäfsig 6-seitigen Säulen, bald mit einer Fläche zugeschärft, bald mit 4 und 6 Flächen zugespitzt, die zuweilen hohl sind. Das specifische Gew. ist 1,93. Er ist luftbeständig, hat einen stechend salzigen, bitterlich kühlenden Geschmack, schmilzt in schwacher Rothglühhitze, beim Erstarren nimmt er ein strahliges Gefüge an, welches als ein Kennzeichen seiner Reinheit kann angesehen werden. Wird er in geschmolzenem Zustande in kleinen Tropfen auf ein kaltes Blech gebracht, so entseht der *getäfelte Salpeter, Mineral-Krystall (Nitrum tabulatum, lapis Prunellae)*. Ehedem setzte man dem fliefsenden Salpeter etwas Schwefel zu, und liefs ihn damit verpuffen, hierdurch wird er mit schwefelsaurem Kali vermengt. — Der Salpeter enthält kein Krystallwasser. — In starker Rothglühhitze wird der Salpeter zerlegt; anfangs entwickelt er fast reines Sauerstoffgas, welches später immer mehr mit Stickgas gemengt ist, und es bleibt, nach der Dauer des Schmelzens, salpetrigsaures Kali und Stickoxydkali (?) mit Kaliumhyperoxyd gemengt. — Beim Erhitzen mit Kohle und andern verbrennlichen Substanzen verpufft er lebhaft, oft durch blofsen Schlag (mit Phosphor) unter starker Explosion (s. S. 225, so wie die übrigen Zerlegungen). — 100 Theile Wasser nehmen bei 0° R. 13,3, bei 15° 30, bei 36° 74,6, und in der Kochhitze 236 Theile auf. Er erregt bei seiner Lösung in Wasser beträchtliche Kälte. — In Weingeist (etwas wasserhaltigem) ist er wenig löslich.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Salpeter mufs schön weifs, trocken, luftbeständig und neutral seyn. Seine Lösung darf durch Silber-Solution nicht getrübt werden. (Eine geringe Trübung ist aber seiner medicinischen Anwendung nicht nachtheilig.) Auch die Lösungen von salpetersaurem Baryt und kohlensaurem Kali dürfen sie nicht trüben.

*Anwendung.* Der Salpeter wird innerlich in Pulverform und in Lösungen als Arznei gegeben. (Seine Anwendung erfordert Vorsicht, indem er schon in geringen Dosen giftige Wirkungen äufsern kann.) — Aeufserlich wird er zu kalten Bähungen verwendet. Dient in der Pharmacie zur Bereitung der Salpetersäure (S. 221). In der Haushaltung zum Einsalzen des Fleisches u. s. w. In der Technik ist der Salpeter wichtig. Er ist das Hauptingredienz des Schiefspulvers. Dieses besteht im Durchschnitt aus ungefähr 6 Theilen Salpeter, 1 Theil Kohle und 1 Theil Schwefel. In den Sätzen zu Feuerwerken macht er in der Regel ebenfalls das Wesentlichste aus. — Hierher gehört auch *Baumé's schneller Flufs.* Dieser besteht aus einem innigen Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 1 Theil Schwefel und 1 Theil feinen trockenen Sägespänen. Wird dasselbe in eine Nufsschale gelegt und entzündet, so verbrennt es rasch mit heller Flamme, und schmilzt eine kleine darauf gelegte Silbermünze, ohne die Nufsschale zu entzünden. — Das *Knallpulver* ist ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen einfach kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel (*Landgrebe* nimmt auf 2 Theile Salpeter 2 Theile neutrales kohlensaures Kali, 1 Theil Schwefel und 6 Theile Kochsalz). Wird dieses in einem eisernen Löffel *langsam* bis zum Schmelzen erhitzt, so entsteht ein kleines Flämmchen, und in demselben Augenblick eine heftige Explosion. — Kohlensaures Kali mit Schwefel zusammengeschmolzen, erzeugt Schwefelkalium, welches beim Vorhandensein des salpetersauren Kali's in der Glühhitze plötzlich wieder auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu schwefelsaurem Kali verbrennt, daher und durch das Freiwerden des Stickgases, der Knall. — In der Färberei dient er zu Beitzen.

## *Kalium und Chlor.*

### *Chlorkalium (Kalium chloratum).* Formel: K $Cl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Chlorkalium | = | 932,57 |

*Synonyme.* Kaliumchlorür, trockenes salzsaures Kali, hydrochlorinsaures Kali, Digestivsalz (Kali muriaticum, Murias Kali, Lixivae vel Potassae, Kali hydrochloricum, Sal digestivum seu febrifugum Sylvii, Chloretum Kalii seu kalicum).

Das Chlorkalium wurde im 17ten Jahrhundert von *Sylvius de la Boe* als Arzneimittel eingeführt. — Es findet sich nur in geringer Menge dem Steinsalz beigemengt, in den Auswürflingen der Vulkane; gelöst im Meerwasser, ferner in Pflanzen- und Thiersäften.

**§. 619.** Man bereitet das Chlorkalium selten durch Sättigen des Kali's, oder Zerlegen des kohlensauren Kali's, mit Salzsäure und Krystallisiren; es fällt gewöhnlich als Nebenprodukt bei mehreren chemischen Arbeiten ab. Z. B. bei Zerlegung des Salmiaks mit kohlensaurem Kali; bei Zerlegung des neutralen weinsauren Kali's mit wässerigem Chlorcalcium; bei Bereitung des kohlensauren Natrons aus Kochsalz und kohlensaurem Kali; bei Bereitung des chlorsauren Kali's; im Grofsen bei der Hausseifenbereitung u. s. w. Durch Glühen, wiederholtes Lösen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Salzsäure, wenn sie alkalisch reagirt, und Krystallisiren (indem man es gelinde verdampft) wird es gereinigt.

**§. 620.** Die *Eigenschaften* des Chlorkaliums sind: Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen Würfeln, oder (scheinbar) quadratischen Säulen; selten in regelmäfsigen Octaedern (die zuweilen hohl sind); beim schnellen Verdampfen in hohlen vierseitigen Pyramiden, von 1,836 specifischem Gewicht; ist luftbeständig, schmeckt rein salzig, dem Kochsalz ähnlich, doch schärfer; unter den Zähnen ist es etwas zähe. Verknistert beim Erhitzen, schmilzt leicht in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in starker Glühhitze ohne Zerlegung. — In Wasser ist es leicht löslich. 100 Theile Wasser nehmen nach *Gay-Lussac* bei 0° R. 29,2 Theile auf, und für jeden höhern Grad 0,342 mehr, als bei 80° 56,56 Theile.

*Prüfung auf seine Reinheit und Aechtheit.* Es mufs schön weifs, luftbeständig und neutral seyn, darf keine erdige und metallische Theile enthalten, was kohlensaures Kali und Hydrothionsäure zu erkennen geben, darf Barytsolution nicht trüben, die nicht zu stark verdünnte Lösung mufs mit Weinsäure einen krystallinisch pulverigen Niederschlag (Weinstein) bilden.

*Anwendung.* Jetzt wird es selten mehr als Arzneimittel gebraucht. Zu kalten Bähungen in Verbindung mit Salmiak und Salpeter wird es neuerlich angewendet, es erniedrigt in dieser Verbindung die Temperatur beträchtlich. Im Grofsen benutzt man es bei der Alaunbereitung. — Dient als Reagens für freie Weinsäure (S. 353).

### *Unterchlorigsaures Kali* (*Kali hypochlorosum*).

Formel: $KO, Cl_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. unterchlorige Säure | = | 542,63 |
| 1 At. unterchlorigsaures Kali | = | 1132,55 |

*Synonyme.* Chlorkali (Kali chloratum), Javellisches Wasser (Eau de javelle), kalihaltige Bleichflüssigkeit, Hypochloris kalicus.

§. 621. Man bereitet das unterchlorigsaure Kali, indem in eine *sehr verdünnte* wässerige Lösung von einfach kohlensaurem Kali Chlorgas (nach S. 231 zu entwickeln) bis zur Sättigung geleitet wird. Bequemer durch Fällung einer kalt bereiteten Auflösung von käuflichem unterchlorigsaurem Kalk durch kohlensaures Kali, Absonderung des gebildeten kohlensauren Kalks etc. — Eine farblose Flüssigkeit; riecht schwach nach Chlor, schmeckt herb alkalisch, bleicht (besonders in Verbindung mit Säuren) organische Farben. Verhält sich übrigens wie die unterchlorigsauren Salze (S. 237) im Allgemeinen. — Enthält neben unterchlorigsaurem Kali Chlorkalium und eine veränderliche Menge von doppelt kohlensaurem und chlorsaurem Kali.

Die *Erklärung* siehe S. 236 und bei chlorsaurem Kali (S. 359).

Die *Prüfung* auf seine Stärke geschieht wie bei wässerigem Chlor (S. 235).

*Anwendung.* Zum Bleichen, Entfuseln des Branntweins, Zerstören übler Gerüche, Miasmen, Contagien u. s. w.

### *Chlorsaures Kali* (*Kali chloricum*). Formel: $Cl_2O_5, KO$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Chlorsäure | = | 942,65 |
| 1 At. chlorsaures Kali | = | 1532,57 |

*Synonyme.* Oxychlorinsaures Kali, oxyhalogenirtes Kali, überoxydirt salzsaures Kali (Kali oxychloriuicum, muriaticum hyperoxygenatum, oxyhalogenatum, Chloras kalicus, seu Potassae).

Dieses Salz wurde zuerst von *Higgins* bereitet, der es für Salpeter hielt; *Berthollet* erkannte dessen Natur zuerst 1786.

§. 622. Das chlorsaure Kali bereitet man, indem man das nach S. 231 zu entwickelnde Chlor in eine kalte oder besser kochende, kalt bereitete Auflösung von gleichen Theilen Pottasche und Wasser streichen läfst, bis dafs sie mit Chlor vollkommen gesättigt ist. Auf 3 Theile Pottasche nimmt man 5 Theile Kochsalz, 3 Theile Braunstein, 7 Theile Schwefelsäure und 4 Theile Wasser, oder 3 Theile Braunstein und 10 Theile käufliche concentrirte Salzsäure. Man erhitzt alsdann die ganze Mischung zum Sieden bis zur Verschwindung alles Chlorgeruches, wäscht das nach dem Erkalten krystallisirende chlorsaure Kali mit kaltem Wasser ab, und reinigt es durch

eine neue Krystallisation. Man mufs zum Hineinleiten des Chlorgases in die Kalilauge weite Röhren wählen, damit das sich abscheidende Chlorkalium die Oeffnung nicht verstopft. Eine tubulirte Retorte mit einer Sicherheitsröhre entfernt alle Gefahr des Zurücktretens in die Retorte. — Man erhält chlorsaures Kali auch sehr vortheilhaft durch Zerlegung des chlorsauren Kalks (aus unterchlorigsaurem Kalk erhalten) mit Chlorkalium. Man rührt trockenen unterchlorigsauren Kalk mit Wasser zu Brei an, und erhitzt, unter beständigem Umrühren, bis zur Trockne, oder verdampft eine concentrirte Lösung desselben zur Trockne, oder überhaupt so lange, bis eine Probe der Lösung Pflanzenfarben nicht mehr bleicht; löst die Masse in Wasser, filtrirt und concentrirt sie durch Abdampfen. Der heifsen Lösung setzt man etwa $1/10$ des angewendeten unterchlorigsauren Kalks Chlorkalium (Digestivsalz S. 357) zu und läfst erkalten, wo nach 24—48 Stunden chlorsaures Kali anschiefst, das man durch Umkrystallisiren reinigt. (S. Magaz. f. Pharmac. Bd. 35. S. 225.)

*Erklärung.* Wenn Chlor (die Aetiologie der Darstellung desselben s. S. 232) mit wässeriger einfach kohlensaurer Kalilösung zusammenkommt, so entsteht anfangs, besonders bei niedriger Temperatur, unterchlorigsaures Kali oder Bleichflüssigkeit (S. 358 u. §. 512) und Chlorkalium; die Verbindung hat die gelbe Farbe und den schrumpfenden Geschmack des Chlors, riecht aber wenig oder gar nicht darnach, sie bleicht schnell alle Pflanzenfarben, wobei beträchtliche Erhitzung eintreten kann, zugleich bildet sich anfangs doppelt kohlensaures Kali, welches zum Theil aus der concentrirten Lösung, in Verbindung mit unterchlorigsaurem Kali, herauskrystallisirt. Oefters wird die Flüssigkeit roth, welche Farbe von etwas gebildeter Uebermangausäure herrührt, die mit Alkalien rothe Verbindungen eingeht (s. mineralisches Chamäleon). Reines wässeriges Aetzkali bildet nach *L. Gmelin* mit Chlor gleich anfangs chlorsaures Kali und Chlorkalium, kein unterchlorigsaures Kali. — Wird wässeriger unterchlorigsaurer Kalk anhaltend bis zur Trockne erhitzt, so verwandelt sich die unterchlorige Säure auf ähnliche Weise wie hier in Chlorsäure. (Vergl. auch unterchlorigsauren Kalk und chlorige Säure.)

§. 623. Das chlorsaure Kali hat folgende *Eigenschaften:* Es krystallisirt in weifsen, perlmutterglänzenden, schiefen rhombischen und sechsseitigen Säulchen, oder in rhombischen Tafeln und Blättchen, von 1,989 spec. Gewicht. Im Dunkeln gerieben leuchtet es stark; ist luftbeständig; schmeckt kühlend salzig, wie Salpeter; schmilzt vor dem Glühen. — In schwacher Rothglühhitze entwickelt es rasch Sauerstoffgas, der Rückstand ist ein Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium, bei stärkerer Hitze wird ersteres zerlegt und es bleibt Chlorkalium (S. 199 und 239). Nach *Döbereiner* befördert ein Zusatz von gleichen Theilen gepulvertem Braunstein, womit man das Salz innig mengt, die vollständige Zerlegung sehr. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es äufserst leicht, oft durch blofses Reiben oder Schlagen, bei Berührung mit Vitriolöl, oder geringer Erhitzung, zum Theil unter sehr heftiger Explosion (Phosphor, Arsen). Chlorsaures Kali (feuchtes) in rauchendes Vitriolöl geworfen, verprasselt heftig unter Blitzen. (Die übrigen Zersetzungen s. §. 514.) — 100 Theile Wasser nehmen bei 0° R. 3,33, bei 12° 6, bei 40° 19, und in der Kochhitze 60 Theile auf.

*Prüfung.* Es mufs die angegebene Beschaffenheit haben, die Lösung desselben darf salpetersaure Silberauflösung nicht fällen. (Eine geringe Trübung schadet zum pharmaceutischen und technischen Gebrauch nicht.) Beim Glühen darf es nur reines Sauerstoffgas entwickeln, der stark ge-

glühte Rückstand mufs reines Chlorkalium (Digestivsalz) seyn; ist er alkalisch, so war das Salz salpeterhaltig.

*Anwendung.* Das chlorsaure Kali wird in neuern Zeiten als Arzneimittel angewendet, innerlich in Pulverform oder in Wasser gelöst. — Dient in der Technik zur Bereitung des *Zündpulvers*, der *Zündhölzchen*, welche in Apotheken verlangt werden. — Sie werden bereitet, indem ein Gemenge von 4 Theilen chlorsaurem Kali und 1 Theil Goldschwefel oder Zinnober; oder 4 Theile chlorsaures Kali, 1 Theil Kohle und 1 Theil Schwefel mit wenig (etwa $^1/_{24}$ des Ganzen) Tragantpulver und Wasser zu einem Brei angerieben (oder ein Gemenge von 6 Theilen chlorsaurem Kali, 1 Theil Zucker und ein wenig Zinnober werden mit Wasser zu Brei angerieben), und damit das Ende von gewöhnlichen Schwefelhölzchen bedeckt wird. Taucht man diese nach dem Abtrocknen in rauchendes Vitriolöl, so entzünden sie sich. Die Entflammung beruht auf der Zersetzung und Entwickelung der chlorigen Säure (S. 237), die in Berührung mit brennbaren Materien, Schwefel etc., ihren Sauerstoff an diese abgiebt. — Am besten ist es, man benetzt fein gefaserten Asbest (Band 2) in einem mit einem wohlschliefsenden Stöpsel versehenen Gläschen mit Vitriolöl, so kommen sie nicht mit zu viel von letzterem in Berührung, und es wird nichts umhergeschleudert. Die schwarze Mischung dient auch zur Bereitung des Zündpulvers auf die Pfanne der Gewehre, welches sich durch den Schlag entzündet. Es wird entweder gekörnt, oder linsengrofse Kügelchen werden nach ihrem Abtrocknen mit Wachs überzogen. — *Vorsicht* bei Verfertigung dieser Gemenge; sie dürfen *durchaus nicht trocken* gerieben werden, weil sie sich äufserst leicht durch blofses Reiben unter gefährlicher Explosion entzünden.

*Ueberchlorsaures Kali* (*Kali oxychloricum*). Formel: $KO, Cl_2O_7$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Ueberchlorsäure | = | 1142,65 |
| 1 At. überchlorsaures Kali | = | 1732,57 |

*Synonyme.* Oxydirt-, hyper- oder oxy-chlorsaures Kali, Oxychloras kalicus.

Diese Verbindung erhält man am einfachsten, wenn chlorsaures Kali *in gelinder Hitze* so lange, am zweckmäfsigsten im Destillirapparat mit pneumatischer Vorrichtung, geschmolzen wird, bis ungefähr die Hälfte Sauerstoffgas entwickelt ist, oder bis eine Probe, mit Salz- oder Schwefelsäure übergossen, kaum mehr gelb wird. In gelinder Hitze wird nur ein Theil chlorsaures Kali zerlegt, ein Theil Sauerstoff entweicht und ein Theil tritt an einen Theil chlorsaures Kali und wandelt es in überchlorsaures Kali um; wird aber zu stark erhitzt, so wird auch dieses zerlegt (vergl. S. 239 und oben). Gefährlicher ist es, chlorsaures Kali im geschmolzenen Zustande mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad bis auf 40° R. zu erhitzen, wo chlorige Säure entwickelt wird und überchlorsaures Kali in Verbindung mit saurem schwefelsaurem Kali bleibt (Seite 239). Man reinigt das Salz von beigemengtem Chlorkalium oder saurem schwefelsaurem Kali durch Behandeln mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in kochendem, und läfst erkalten, wo überchlorsaures Kali herauskrystallisirt. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man den Rest. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in kleinen weifsen glänzenden Blättchen, deren Kernform das Rectanguläroctaeder (?) ist, schmeckt schwach salzig, dem Digestivsalz (S. 357) ähnlich; ist luftbeständig. Wird erst in der Rothglühhitze zerlegt in Sauerstoff und Chlorkalium. Verpufft, mit verbrennlichen Körpern erhitzt, nur schwach. Vitriolöl zerlegt es in der Hitze und entwickelt Ueberchlorsäure (S. 239), nicht in der Kälte; die übrigen Säuren, selbst Wasserstoffsäuren, zerlegen es nicht auf nassem Wege. — Es ist sehr schwer-

löslich in Wasser, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 65 Theile; unlöslich in Weingeist. — Nicht officinell. Dient zur Darstellung der Ueberchlorsäure (S. 239).

## *Kalium und Brom.*

### *Bromkalium (Kalium bromatum).* Formel: K $Br_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 2 At. Brom | = | 978,30 |
| 1 At. Bromkalium | = | 1468,22 |

*Synonyme.* Kaliumbromür (Brometum Kalii seu kalicum).

Diese Verbindung bildet sich bei Bereitung des Broms nach *Balard* (S. 247).

§. 624. Man bereitet Bromkalium durch Zerlegen des kohlensauren Kali's mit Hydrobromsäure und Abdampfen zur Trockne oder Krystallisation; oder, indem Brom so lange zu wässerigem kohlensäurefreiem Aetzkali gesetzt wird, bis die Flüssigkeit neutral und etwas röthlich ist; das zur Trockne verdampfte Salz wird geglüht, um bromsaures Kali zu zerlegen, der Rückstand in Wasser gelöst, und, wenn es nöthig ist, mit Hydrobromsäure neutralisirt. Oder man zerlegt die Bromsäure in der Lösung mit Hydrothionsäure, filtrirt und verdampft

*Erklärung.* Wird Hydrobromsäure mit Kali gesättigt oder kohlensaures Kali durch Hydrobromsäure zerlegt, so entsteht Bromkalium. Beim Zusammenbringen von Brom, Kali und Wasser bildet sich bromsaures Kali und Bromkalium, ganz so wie bei Einwirkung von Chlor auf wässeriges Kali sich chlorsaures Kali und Chlorkalium bilden; durch Verdampfen zur Trockne erhält man ein Gemenge von Bromkalium und bromsaurem Kali, letzteres wird durch Hitze (wie das chlorsaure Kali) zerlegt, es entwikkelt sich Sauerstoff und Bromkalium bleibt. Leitet man durch die wässerige Lösung beider Salze Hydrothionsäure, so wird die Bromsäure zerlegt, es bildet sich unter Abscheidung von Schwefel Hydrobromsäure, die mit Kali sich zu Bromkalium vereinigt.

§. 625. Die *Eigenschaften* des Bromkaliums sind: Es krystallisirt in weifsen, etwas perlmutterglänzenden durchscheinenden Würfeln, oder in (scheinbar) rechtwinkelig 4-seitigen Tafeln, zuweilen in Spiefsen; schmeckt stechend salzig, dem Kochsalz ähnlich, doch schärfer, zugleich kühlend; ist luftbeständig; verknistert in der Hitze, und schmilzt beim Rothglühen, ohne zersetzt zu werden, verhält sich hiebei überhaupt wie Chlorkalium (S. 357). — Wässerige Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, so wie Chlor, zerlegen es und beide ersteren, so wie letzteres, scheiden Brom aus, Iod ist ohne Wirkung auf dasselbe. In Wasser ist es leicht löslich unter Erkältung; schwer löslich in Weingeist. — Seine *Reinheit* und *Güte* erkennt man an der reinweifsen Farbe, Neutralität, Luftbeständigkeit und den übrigen angegebenen Eigenschaften. Chlor mufs die wässerige Lösung schnell gelb und braun färben, wobei sich Bromgeruch entwickelt. Den geringsten Gehalt an Chlorkalium entdeckt man nach *H. Rose*, wenn 1 Theil Bromkalium mit 1½ Th. saurem chromsaurem Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte destillirt und die Dämpfe in ätzendes Ammoniak geleitet werden. Bleibt das Ammoniak farblos, so war es frei von Chlor, färbt es sich gelb, so enthält das Bromkalium Chlorkalium. — *Cail-*

*lot* verwandelt das Bromkalium in doppelt Bromquecksilber, indem er es entweder mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Braunstein zusammenreibt und sublimirt, oder die wässerige Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, und so viel Brom zusetzt, bis der Niederschlag verschwunden ist, dann versetzt er die Lösung des Sublimats oder die auf letzte Art erhaltene Lösung mit einfach chromsaurem Kali; entsteht ein rother Niederschlag (chromsaures Quecksilberoxyd), so enthält das Salz Chlorkalium. (Ueber *Serullas* Prüfung siehe *Poggendorff's* Annalen, Bd. XX. S. 607.)

*Anwendung.* Das Bromkalium dient zur Darstellung des Broms (S. 247), des Bromquecksilbers und anderer Brompräparate, — möchte wohl auch bald als Arzneimittel gebraucht werden.

*Unterbromigsaures Kali* wird auf ähnliche Art gebildet wie unterchlorigsaures Kali (S. 358), indem Brom mit wässerigem kohlensaurem Kali zusammenkommt. — Eine gelbliche Flüssigkeit, die den Geruch der unterchlorigsauren Alkalien besitzt, ähnliche bleichende und corrodirende Eigenschaften wie diese hat und eben so angewendet werden kann. — Nicht officinell.

*Bromsaures Kali* bildet sich bei Bereitung des Bromkaliums (siehe S. 361). Man trennt es vom Bromkalium durch Krystallisation. — Es bildet kleine weifse undeutliche Körnchen und schwachglänzende Blättchen oder zusammengruppirte Nadeln, oder bei sehr langsamem Verdunsten 4- und 6-seitige Tafeln und Würfel mit abgerundeten Kanten, die luftbeständig sind, kühlend salzig dem Salpeter ähnlich schmecken. In gelinder Hitze schmilzt es, in schwacher Rothglühhitze wird es zerlegt; es entwickelt sich aller Sauerstoff der Säure und Base und Bromkalium bleibt. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt oder geschlagen, verpufft es oft unter heftiger Explosion. Die übrigen allgemeinen Eigenschaften s. S. 250. — Bis jetzt nicht officinell.

Nach *Löwig* existirt auch *überbromsaures Kali.*

## *Kalium und Iod.*

### *Iodkalium* (*Kalium iodatum*). Formel: $K\,I_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalium | = | 489,92 |
| 2 At. Iod | = | 1579,50 |
| 1 At. Iodkalium | = | 2069,42 |

*Synonyme.* Hydriod- oder hydriodin-saures Kali, Iodwasserstoffsaures Kali, Kaliumiodür (Kali hydriodicum, hydriodinicum, Iodetum Kalii seu kalicum).

Diese Verbindung ist in neuern Zeiten als Arzneimittel aufgenommen worden.

**§. 626.** Man erhält das Iodkalium, wenn einfach kohlensaures Kali mit wässeriger Hydriodsäure (S. 257) zerlegt, und die neutrale Flüssigkeit zum Krystallisiren oder zur Trockne verdampft wird. Vortheilhafter bereitet man es nach *Baup*, wenn Iod, welches in seinem drei- bis vierfachen Gewichte Wasser vertheilt ist, mit der Hälfte reiner Eisenfeile in Berührung gesetzt wird; es entsteht eine beträchtliche, bei bedeutenden Mengen mit Aufwallen begleitete Erhitzung, deshalb müssen geräumige Gefäfse genommen werden. Auch ist es gut, das Iod nur nach und nach zuzusetzen, um Verlust durch Verdampfen zu vermeiden. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, welche Farbe, wenn die Reaction aufgehört hat, besonders bei zuletzt anzubringender gelinder Wärme, wieder verschwindet.

Die wasserhelle Flüssigkeit wird filtrirt, mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, und alsbald, so lange ein Niederschlag entsteht, mit verdünnter Lösung von einfach kohlensaurem Kali versetzt, wieder filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter wohl ausgewaschen, und die helle Flüssigkeit verdunstet; reagirt sie alkalisch, welches gewöhnlich der Fall ist, weil, um alles Eisenoxydul auszuscheiden, etwas überschüssiges Kali zugesetzt werden mufs, so neutralisirt man sie mit Hydriodsäure (auch kann man das kohlensaure Kali durch Behandeln der trockenen Masse mit Weingeist entfernen, in welchem es nicht löslich ist); sie wird entweder zur Trockne verdampft, oder, welches besser ist, zum Krystallisiren gebracht, indem die ziemlich concentrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme (in der Dörre u. s. w.) langsam verdunstet wird. — Nach der neuesten preufsischen Pharmacopöe von 1829 wird in *frisch bereitete, völlig kohlensäurefreie* Aetzkalilauge unter gelindem Erhitzen so lange Iod eingetragen, bis zuletzt die Farbe nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit hell braunroth erscheint und nicht mehr alkalisch reagirt; dann wird zweckmäfsig bis zur Krystallisation verdampft, wo iodsaures Kali herauskrystallisirt, das man schwach glüht, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelt (oder man verwahrt es als iodsaures Kali S. 366). Die Lauge, woraus fast alles iodsaure Kali abgeschieden ist, verdampft man zur Trockne und glüht den Rückstand ebenfalls, bis sich kein Sauerstoff mehr entwickelt. Oder man verdampft das Ganze zur Trockne und glüht die rückständige Salzmasse so lange *gelinde*, bis sie nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliefst und eine herausgenommene Probe mit Säuren (Essigsäure, verdünnte Schwefel-, Salz-Säure u. s. w.) sich nicht mehr braun färbt, hierauf löst man sämmtliche geglühte Massen in Wasser, filtrirt und verdunstet langsam, bis alles krystallisirt ist. Bei dieser Arbeit ist besonders zu vermeiden, dafs das Kali Kohlensäure enthält, weil sonst ein unreines, stark alkalisches, Salz erhalten wird, welches man nur durch Zusatz von Hydriodsäure verbessert. Auch mufs das Glühen zwar hinreichend lang fortgesetzt, aber die Hitze nur bis zur kirschrothen, *nicht zur hellrothen* Gluth gesteigert werden, sonst verflüchtigt sich Iodkalium. Auch sind, um Verlust durch Aufspritzen zu vermeiden, geräumige Gefäfse anzuwenden, am besten Retorten, Kolben, Medicingläser, bedeckte Platintiegel u. s. w. — Nach *Turner* löst man Iod in Aetzkalilauge in gelinder Wärme, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und braun gefärbt ist, leitet hydrothionsaures Gas zu, bis dieses im Ueberschufs vorhanden ist, erhitzt, filtrirt und dampft ab (s. Mag. für Pharmac. Bd. 14. S. 15).

*Erklärung.* Hydriodsäure zerlegt das kohlensaure Kali, die Kohlensäure entweicht als Gas und es bildet sich Iodkalium. — Iod, Eisen und Wasser zusammen, geben Iodeisen (Eiseniodür) $Fe I_2$, was sich auflöst. Das kohlensaure Kali zerlegt diese Verbindung, es entsteht Iodkalium und kohlensaures Eisenoxydul, aus $Fe I_2$ und $CO_2 KO$ entsteht $K I_2 + CO_2, FeO$. — Wässeriges Kali löst das Iod als iodsaures Kali und Iodkalium (S. 254 u. 365), ist jedoch noch Kohlensäure vorhanden, so wird dieses nur schwierig durch anhaltende Einwirkung von überschüssigem Iod in der Hitze, unter vielem Verlust, zerlegt, es bildet sich hiebei wohl auch unteriodigsaures Kali (siehe die Bereitung von chlorsaurem Kali S. 358), daher das

Kali ganz kohlensäurefrei seyn mufs; durch Glühen des Salzgemenges wird iodsaures Kali zerlegt, der Sauerstoff der Säure und Base entweicht und der Rückstand ist nur Iodkalium (vgl. auch S. 255). Nach *Turner's* Methode zerlegt die Hydrothionsäure die Iodsäure, es bildet sich Wasser und Hydriodsäure unter Abscheidung von Schwefel.

§. 627. Die *Eigenschaften* des Iodkaliums sind: Es krystallisirt in weifsen, etwas glänzenden, durchsichtigen Würfeln und (scheinbar) quadratischen Säulen, schmeckt scharf salzig, dem Kochsalz ähnlich; schmilzt in schwacher Rothglühhitze, beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinisch perlmutterglänzenden Masse; in starker Glühhitze verdampft es unzersetzt. — Concentrirte Schwefel- und wässerige Salpetersäure, auch Chlor und Brom, zerlegen es und scheiden Iod ab. (Nach *Winkler* scheidet concentrirte Schwefelsäure aus trockenem Iodkalium eine dunkelbraune, flüchtige Flüssigkeit [hydriodige Säure], vergl. S. 257 und *Soubeiran* im Mag. f. Pharm. Bd. 20. S. 71.) Luftbeständig, nur in sehr feuchter Luft zerfliefst es. In $^2/_3$ Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur schon löslich; auch in Weingeist ist es leicht löslich.

*Bei der Prüfung auf seine Reinheit* hat man vorzüglich auf beigemischtes Chlorkalium Bedacht zu nehmen. Man entdeckt es am besten auf folgende Weise: Das zu prüfende Iodkalium löst man in Wasser und versetzt die Auflösung mit einer Lösung von 1 Theil Kupfervitriol und $2^1/_2$ Theilen Eisenvitriol, beide chlorfrei, so lange, als sich noch ein Niederschlag bildet; er wird abfiltrirt und die rückständige Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure gekocht und mit Aetzammoniak niedergeschlagen. Die Flüssigkeit, welche man nach Absonderung des Niederschlags erhält, enthält das Chlor des Chlorkaliums, freies Ammoniak und Kupferoxyd; sättigt man letzteres durch Salpetersäure und setzt alsdann salpetersaures Silberoxyd hinzu, so erhält man Chlorsilber, aus dessen Gewicht sich das Chlorkalium berechnen läfst. — Das Iodkalium mufs schön weifs seyn, nicht alkalisch reagiren (eine *geringe* alkalische Reaction schadet jedoch nichts), in $^3/_4$ Wasser mufs es bei gewöhnlicher Temperatur sich vollständig lösen, auch in 6 Theilen Weingeist von 0,85 specifischem Gewicht völlig löslich seyn. Um die Gegenwart von Iod schnell darzuthun, versetzt man die *sehr verdünnte* Lösung mit etwas Stärkmehl, sie mufs sich auf Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder wässerigem Chlor dunkelblau färben; oder man zersetzt eine Probe mit Schwefelsäure in einem Destillirapparat, es darf sich hierbei nur Iod in violetten Dämpfen entwickeln, entwickelt sich Salzsäure, so ist es unrein. Aus der erhaltenen Menge von reinem Iod läfst sich einigermafsen auf die Menge an Iodkalium schliefsen. Nach *Dublanc* ist salpetersaures Quecksilberoxyd das empfindlichste Reagens auf Iodkalium, indem es noch den 60000 Theil durch einen gelben Niederschlag anzeige; aus der Empfindlichkeit der bis zu einem bestimmten Grade verdünnten Lösung des Salzes lasse sich mit diesem Mittel seine Reinheit oder Beimischung erkennen. (Vgl. Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 104.) Als ein Mittel zur Prüfung auf die *Reinheit* der Verbindung ist das salpetersaure Quecksilberoxydul wohl nicht anzuwenden, denn auch Chlorverbindungen erzeugen mit demselben in sehr verdünntem Zustande einen Niederschlag, *Merc. dulc.*, der durch etwas Iodquecksilber im Minimum gelb erscheint. Zur Ausmittelung der Menge von Iod löst man ein bestimmtes Gewicht des zu untersuchenden Iodkaliums in Wasser, und versetzt die Lösung in der Kälte so lange mit einer Lösung von Sublimat, als noch ein rother Niederschlag entsteht. (NB. Hiebei mufs man Acht haben, dafs nicht zu wenig oder zu viel zugesetzt wird, sonst verschwindet in jedem Fall ein Theil des Niederschlags.) 100 Theile Iodkalium müssen 137 Theile rothes Iodquecksilber geben. Entsteht gar kein Niederschlag, so enthält es kein

Iodkalium. Weit sicherer ist es aber, man versetzt die Lösung mit Silbersolution und digerirt den Niederschlag mit Ammoniak, so lange sich etwas löst. 100 Theile des zurückbleibenden trockenen Niederschlags entsprechen 70,8 Theilen Iodkalium. Oder man versetzt die Lösung, so lange ein Niederschlag entsteht, mit einer Lösung von 1 Theil Kupfervitriol und $2^1/_2$ Theilen Eisenvitriol, wo einfach Iodkupfer niederfällt (S. 253). 100 Theile des gewaschenen und getrockneten Niederschlags entsprechen 66 Theilen Iod.

*Medicinische Anwendung.* Man gebraucht das Iodkalium äufserlich mit Fett gemengt, zum Einreiben, auch innerlich in Wasser gelöst, gegen Kröpfe u. s. w. Siehe Iod (S. 254).

§. 628. Eine Auflösung von Iod in Iodkalium (*Synonyme:* Iodinhaltiges hydriodsaures Kali, Doppelt-Iodkalium, Kaliumsuperiodid, Bi-iodetum Kalii) wird jetzt ebenfalls als Arzneimittel angewendet. — Nach *Baup* soll man 20 Gran Iodkalium und 10 Gran Iod in $22^1/_2$ Scrupel Wasser lösen. — Es ist eine braune Flüssigkeit, die nach Iod riecht, und beim Erhitzen oder längeren Aussetzen an die Luft das überschüssige Iod fahren läfst.

*Unteriodigsaures Kali (Iodkali)* ist bis jetzt nicht hinreichend bekannt. (Vergl. hierüber *Mitscherlich* in *Poggendorffs* Ann. Bd. XI. S. 62. und *Reimann* im Magaz. f. Pharm. Bd. 23. S. 92.) *Bengiefser.*

## *Iodsaures Kali.* Formel: $KO, I_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Iodsäure | = | 2079,50 |
| 1 At. iodsaures Kali | = | 2669,42 |

Man erhält es gelegentlich bei Bereitung des Iodkaliums mit Aetzkali (S. 362). Sehr einfach erhält man auch iodsaures Kali, wenn man gleiche At. chlorsaures Kali (S. 358) und Iodkalium bei gelinder Hitze zusammenschmilzt; desgleichen erhält man es, wenn man Iod mit Wasser übergiefst, sodann so lange Chlor hineinleitet, bis alles Iod verschwunden ist, man setzt sodann kohlensaures Kali hinzu, worauf sich ein Niederschlag von Iod bildet, welcher durch fortgesetztes Zuströmen von Chlor wieder verschwindet. Bewirkt ein neuer Zusatz von Kali Fällung von Iod, so mufs auf dieselbe Weise fortgefahren werden. Zuletzt, wenn nämlich die Flüssigkeit nach der Sättigung mit Kali klar bleibt, dampft man sie ab, wo dann das iodsaure Kali auskrystallisirt. Von dem anhängenden Chlorkalium kann es durch neue Krystallisationen gereinigt werden. Beim Zusammenbringen von Iod mit Chlor verbinden sich beide, es entsteht Chlorid, welches das Kali zerlegt, das Iod tritt an den Sauerstoff des Kali's, das Chlor an das Kalium, aus $I_2Cl_{10}$ und 6 KO entsteht $I_2O_5$, $KO + 5\ KCl_2$. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in kleinen weifsen undeutlichen Körnchen (schiefen rhombischen Säulchen?), ist luftbeständig, schmeckt anfangs etwas kühlend stechendsalzig, später einen anhaltenden, widerlichen, gleichsam metallischen Geschmack hinterlassend. — Für sich erhitzt entwickelt es Sauerstoff und Iodkalium bleibt; mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpufft es (s. auch S. 255). Von Wasser bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 14 Theile zur Lösung, unlöslich in Weingeist. — Aufser dieser neutralen existiren 2 saure Verbindungen, nämlich *doppelt iodsaures Kali*, das man nach *Serullas* erhält, wenn Chloriod im Maximum nur unvollständig mit kohlensaurem Kali zerlegt wird; ein in Rhomboedern krystallisirendes Salz; — und *dreifach iodsaures Kali*, welches man durch Auflösen des einfachsauren in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Krystallisiren der Lösung erhält. Ein in rhomboidalen Blättern kry-

stallisirendes Salz. — Beide sind schwerlöslich in Wasser. — Nicht officinell. Sämmtliche Salze dienen aber als Reagens auf Morphium, wenn sie, mit Säure versetzt, damit zusammenkommen (s. a. Iodsäure S. 255).

## Kalium und Fluor.

*Fluorkalium* erhält man beim Zusammenbringen von Flufssäure mit kohlensaurem Kali und Verdampfen. — Ein in Würfeln u. s. w. krystallisirendes (Haloid-) Salz, an der Luft zerfliefslich, von scharf salzigem Geschmack und alkalischer Reaction; — nimmt noch 1 At. Flufssäure auf und bildet *fluorwasserstoffsaures Fluorkalium*; — greift das Glas u. s. w. stark an. — Nicht officinell.

## Kalium und Schwefel.

### Schwefelkalium (Kalium sulphuratum).

*Synonyme.* Schwefelkali, alkalinische Schwefelleber (Kali sulphuratum, Tri- [Quinque-] Sulphuretum Kalii seu Potassii [cum Sulphate kalico, immixto Carbonate kalico], Hepar sulphuris alcalinum vel salinum).

*Geber* kannte schon im 8ten Jahrhundert die Auflösung des Schwefels in Kalilauge; im 13ten Jahrhundert lehrte *Albert von Bollstädt* die Bereitung des Schwefelkaliums durch Schmelzen; im 18ten Jahrhundert erweiterten *Macquer, Spielmann* u. a. unsere Kenntnisse über diese Verbindung. 1818 stellten *Vauquelin* und *Gay-Lussac* viele Versuche mit Schwefelalkalien an, woraus hervorging, dafs dieselben gröfstentheils oder ganz Verbindungen der Alkalimetalle mit Schwefel seyen, welches durch die neuesten Versuche von *Berzelius* bestätigt wurde. — Das Schwefelkalium bildet sich beim Erhitzen von Schwefel mit Kalium, bei Einwirkung des Schwefels auf kohlensaures Kali in der Hitze, ferner beim Erhitzen von schwefelsaurem Kali mit Kohle oder Wasserstoff in verschlossenen Gefäfsen.

Man kennt 7 Verbindungen des Kaliums mit Schwefel:

*1ste Schwefelungsstufe des Kaliums. Auf trockenem Wege.* 4 Theile schwefelsaures Kali werden mit 1 Theil Kohle genau gemischt und in einem wohlverschlossenen Schmelztiegel nach und nach der Weifsglühhitze ausgesetzt; auch durch Glühen des schwefelsauren Kali's in einem mit Kohle ausgefütterten Schmelztiegel. Hierbei entzieht die Kohle der Schwefelsäure und dem Kali den Sauerstoff, aus $SO_3$, $KO + 4C$ entsteht $SK + 4CO$. Auf *nassem Wege* erhält man das erste Schwefelkalium, wenn reines krystallisirtes Schwefelbarium in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali gefällt wird, aus $SBa$ und $CO_2$, $KO$ entsteht $SK$, was in Auflösung bleibt, und $CO_2\,BaO$.

Wenn Aetzkalilauge in zwei vollkommen gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoffsäure vollkommen gesättigt und die andere Hälfte alsdann damit vermischt wird, so erhält man diese Verbindung in Auflösung.

Glüht man ein inniges Gemenge von 3 Theilen schwefelsaurem Kali mit 2 Theilen Kohle (Kienrufs), so erhält man ein pulveriges Gemenge von Kohle mit höchst feinzertheiltem Schwefelkalium, welches, an die Luft gebracht, sich mit lebhaftem Funkensprühen entzündet und zu schwefelsaurem Kali wieder verbrennt. *Gay-Lussac's* Pyrophor.

Das erste Schwefelkalium ist schwarzroth, krystallinisch, löst sich *im Wasser ohne Farbe auf*, die Auflösung mit einer Säure vermischt, zerlegt

sich ohne Trübung in Schwefelwasserstoff ($SH_2$) und Kali ($KO$), was sich mit der zugesetzten Säure verbindet.

Wird die Mischung bei der Reduction nicht der stärksten Weifsglühhitze ausgesetzt, so wird die Schwefelsäure vollkommen, das Kali aber nur zur Hälfte reducirt, aus $2SO_3 + 2KO$ entsteht $S_2K + KO$. Diese Masse gibt mit Wasser eine gelbe Auflösung, und beim Zusatz einer Säure fällt die Hälfte Schwefel als Schwefelmilch zu Boden. *Doppelt Schwefelkalium* kann auch erhalten werden, wenn saures schwefelsaures Kali, mit ¼ Kohle gemengt, geglüht wird.

Die Auflösung des ersten Schwefelkaliums wird an der Luft gelb, sie verwandelt sich schnell in die *zweite* Schweflungsstufe, es absorbirt nämlich mit Begierde Sauerstoffgas, welches sich mit der Hälfte des vorhandenen Kaliums zu Kali vereinigt. Dieses Kalium gibt seinen Schwefel an die andere Hälfte Schwefelkalium ab. Bei weiterer Einwirkung der Luft wird die Flüssigkeit wieder farblos, indem der von jetzt an aufgenommene Sauerstoff an das doppelt Schwefelkalium $S_2K$ tritt, es entsteht unterschwefligsaures Kali $S_2O_2$, $KO$.

Die *3te Schweflungsstufe des Kaliums* entsteht rein, wenn man über glühendes kohlensaures Kali die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff leitet. Gemengt mit schwefelsaurem Kali erhält man sie durch Schmelzen der 7ten Schweflungsstufe bei *Rothglühhitze.* Sie enthält $KS_5$ und verliert ²/₅ ($2S$) von ihrem Schwefel, welcher weggeht. Ein Gemenge von 20 Theilen kohlensaurem Kali mit 12 Theilen Schwefel, wenn es bei der *Rothglühhitze* zusammengeschmolzen wird, liefert diese Verbindung ebenfalls; in dem angegebenen Gewichtsverhältnisse wirken 4 At. kohlensaures Kali auf 10 At. Schwefel, drei At. Kali gehen ihren Sauerstoff an 1 At. Schwefel ab, wodurch Schwefelsäure gebildet wird, welche mit 1 At. Kali in Verbindung tritt, die hierbei freiwerdenden 3 At. Kalium vereinigen sich mit 9 At. Schwefel zu 3 At. dreifach Schwefelkalium. Die Kohlensäure entweicht beim Schmelzen; $4CO_2$, $KO$ und $10S$ geben $SO_3KO + 3KS_3$. Setzt man der Mischung mehr als das angegebene Verhältnifs kohlensaures Kali zu, so schmilzt dieses ohne Zersetzung bei der Rothglühhitze mit dem dreifach Schwefelkalium zusammen, bei der Weifsglühhitze hingegen wirken dreifach Schwefelkalium und kohlensaures Kali auf einander, es entsteht zweifach Schwefelkalium und eine neue Portion schwefelsaures Kali, oder ein Gemenge des zweiten Schwefelkaliums mit der dritten Schweflungsstufe.

Die *vierte* Schweflungsstufe wird durch Erhitzen von schwefelsaurem Kali in einem Strome Schwefelwasserstoffgas, die *fünfte* durch Erhitzen von schwefelsaurem Kali in Schwefelkohlenstoffdampf, die *sechste* durch Erhitzen der fünften in einem Strom von Schwefelwasserstoff, so lange noch Schwefel abdestillirt. Die vierte ist $K_2S_7$, die fünfte $K_2S_8$, die sechste $K_2S_9$. Die *siebente* Schweflungsstufe, $KS_5$, enthält 1 At. Kalium $=$ 489,92 + 5 At. Schwefel $=$ 1005,80, und ist der Hauptbestandtheil der pharmaceutischen Schwefelleber.

## *Schwefelleber.*

§. 629. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich das Schwefelkalium durch gelindes Schmelzen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefel und einfach kohlensaurem Kali in einem gufseisernen Geschirr, bis kein Aufbrausen von Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt, und alles eine homogene, dickflüssige, leberbraune Masse ist, welche, ausgegossen, schnell gröblich gepulvert und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden mufs. — Die Temperatur darf hierbei nicht die Schmelzhitze des Schwefels

übersteigen. — Man erhitzt unter öfterm Rühren mit einem gufseisernen Spatel so lange, bis keine krumige Theile und kein Schwefel mehr zu erkennen sind, und die gleichförmige, braune, dickfliefsende Masse sich bis auf eine geringe Trübung leicht in Wasser löst.

Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung rein, wenn die Auflösung der ersten oder zweiten Schweflungsstufe des Kaliums in der Hitze mit überschussigem Schwefel gekocht wird, *unrein*, nämlich gemengt mit unterschwefligsaurem Kali, wenn Kalilauge kochend mit Schwefel gesättigt wird.

*Erklärung.* Beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit überschüssigem Schwefel unterhalb der Rothglühhitze entsteht die siebente Schweflungsstufe des Kaliums ($K S_6$) und unterschwefligsaures Kali; dasselbe geschieht auf nassem Wege. 12 At. Schwefel zerlegen nämlich 3 At. Kali, von dem letzteren geben 2 At. ihren Sauerstoff an 2 At. Schwefel ab, wodurch unterschweflige Säure gebildet wird; die sich mit dem übrigbleibenden 1 At. Kali zu unterschwefligsaurem Kali vereinigt. Die 2 At. Kalium vereinigen sich ferner mit den übrigen 10 At. Schwefel zu dem 7ten Schwefelkalium. $12 S + 3 C O_2, K O = 2 S_5 K + S_2 O_2, K O$. Die Kohlensäure entweicht. Beim Schmelzen in der Rothglühhitze bleibt die dritte Schweflungsstufe und das gebildete unterschwefligsaure Kali zerlegt sich in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium, $4 (S_2 O_2, K O)$ geben $3 (S O_3, K O) + S_3 K + S_2$.

§. 630. Die *Eigenschaften* des Schwefelkaliums weichen nach dem Verhältnifs seiner Bestandtheile ab. — Die officinelle Schwefelleber hat, frisch bereitet, eine dunkel braunrothe Farbe. Riecht (durch Anziehen von Feuchtigkeit) schwach nach Hydrothionsäure, schmeckt widerlich bitter, scharf alkalisch und schweflig. — An der Luft wird die Schwefelleber schnell grünlich, feucht und zerfliefst. Bei fortwährender Einwirkung der Luft auf das Schwefelkalium scheidet sich Schwefel aus, es bildet sich unterschwefligsaures Kali. In Wasser ist sie sehr leicht ohne Erwärmung löslich. — Die concentrirten Lösungen der Schwefellebern sind nach ihrem Gehalt an Schwefel mehr oder weniger dunkel gelbbraun. — Auch in Weingeist ist die Schwefelleber leicht löslich.

Die *Prüfung auf die Güte* der Schwefellebern ergibt sich aus dem Angeführten. Sie müssen sich leicht ohne Erwärmung in weniger als ihrem gleichen Gewicht Wasser lösen (eine geringe Trubung macht sie aber nicht verwerflich), die, concentrirt, dunkelgelbe Lösung mufs auf Säurezusatz viele Schwefelmilch fallen lassen; auch in Weingeist müssen sie sich (zum Theil bis auf etwa ¼ schwefelsaures und kohlensaures Kali) leicht lösen, löst sich viel weniger und scheidet sich viel Schwefel aus, so ist die Schwefelleber schlecht bereitet.

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung.* Die Schwefelleber wird innerlich in Pulverform und Pillenform (?) angewendet (wegen der leichten Zerfliefslichkeit unschicklich), in Wasser gelöst, zu Bädern u. s. w. Sie darf mit keiner Säure, auch mit keiner metallischen Substanz, vermischt werden (s. S. 276), sie dient zur Bereitung der Schwefelmilch. Die auflöslichen doppelt Schwefelmetalle dienen zur Trennung der Alaunerde und schweren Metalloxyde von Alkalien und Magnesia.

*Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.* Formel: $KS$, $SH_2$.

*Synonyme.* Saures hydrothionsaures Kali, Kaliumsulfhydrat.

Diese Verbindung wird durch vollkommene Sättigung reiner Aetzlauge mit Schwefelwasserstoff erhalten. Der Schwefelwasserstoff reducirt das aufgelöste Kali zu Schwefelkalium, welches sich, wenn alles Kali zerlegt ist, mit dem freien Schwefelwasserstoff vereinigt. $KO$ und $SH_2$ geben $H_2O$ und $SK$, letzteres verbindet sich mit $SH_2$ zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.

Die Auflösung ist farblos, färbt sich aber an der Luft (der Wasserstoff des $SH_2$ oxydirt sich, gibt seinen Schwefel an das Schwefelkalium ab, was dadurch in $KS_2$ übergeht, bei weiterer Einwirkung von Luft verwandelt es sich in unterschwefligsaures Kali), sie gibt beim Abdampfen weifse farblose Krystalle, die Auflösung wird durch Zusatz von Schwefel zersetzt, unter Aufbrausen entweicht Schwefelwasserstoffsäure und es entsteht, je nach der Menge des Schwefels, eine oder die andere der erwähnten höheren Schweflungsstufen des Kaliums. Zusatz von Kalihydrat zerlegt den vorhandenen Schwefelwasserstoff, indem sich das erste Schwefelkalium bildet.

Die Verbindung der *unterschwefligen Säure* mit Kali bildet sich bei Oxydation der Schwefelleber an der Luft oder durch Kochen von schwefligsaurem Kali mit Schwefel (dessen anderweitige Bildung s. S. 265). — Das *unterschwefligsaure Kali* krystallisirt in weifsen durchsichtigen vierseitigen Säulen, die geruchlos sind und kühlend bitter schmecken; an der Luft zerfliefslich; unlöslich in Weingeist. Die übrigen allgemeinen Eigenschaften s. a. o. a. O.) — Nicht officinell; macht aber einen Bestandtheil der meisten Schwefelleberlösungen (S. 368) aus.

Die *schweflige Säure* verbindet sich leicht mit Kali, sie zerlegt das kohlensaure Kali. — Das *schwefligsaure Kali (Stahl's Schwefelsalz)* krystallisirt in geraden rhombischen, sechsseitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt u. s. w. (ist nach *Bernhardi* mit einfach schwefelsaurem Kali [s. u.] isomorph); schmeckt stechend salzig schweflig. — Besteht aus gleichen At. schwefliger Säure und Kali. — Wird an der Luft undurchsichtig und verwandelt sich nach und nach in schwefelsaures Kali; ist in Wasser sehr leicht löslich. (Die übrigen allgemeinen Eigenschaften s. S. 267.) — Nicht officinell. Nach einigen Angaben soll aber diese Verbindung das *Glaser-sche Polychrestsalz* seyn (s. u.).

## *Schwefelsaures Kali.*

### a) *Einfach schwefelsaures Kali (Kali sulphuricum).*

Formel: $KO$, $SO_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,16 |
| 1 At. schwefelsaures Kali | = | 1091,08 |

*Synonyme.* Vitriolisirter Weinstein, Doppelsalz (Sulphas Lixivae, Kali, kalicus, seu Potassae, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal de duobus, Sal polychrestum *Glaseri* seu *Lemerianum* vel *Parisiense*).

*Oswald Croll* gab in der ersten Hälfte des 17ten Jahrhunderts zuerst die Bereitung dieses Salzes an. Es findet sich bei Vulkanen, in mehreren Pflanzen und thierischen Säften.

§. 631. Das einfach schwefelsaure Kali wird jetzt kaum mehr in Apotheken durch unmittelbares Sättigen des kohlen-

sauren Kali's mit Schwefelsäure bereitet. Es fällt häufig bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten als Nebenprodukt ab, z. B. bei Zerlegung des Salpeters durch Schwefelsäure, wenn weniger als 2 At. gegen 1 At. Salpeter genommen und starke Glühhitze gegeben wird; bei Zerlegung des Bittersalzes oder Glaubersalzes durch kohlensaures Kali; durch Lösen des Rückstandes bei der Reinigung der Pottasche (S. 375) in heissem Wasser und Krystallisiren der Lauge; bei Bereitung der Essigsäure aus essigsaurem Kali u. s. w. Auch bei Bereitung des englischen Vitriolöls im Grofsen. (Ehedem wurde auch im Kleinen durch Verpuffen des Salpeters mit Schwefel dieses Salz unter dem Namen *Glasersches* (? s. o.), *Lemerisches* oder *Pariser Polychrestsalz*, Sal polychrestum *Glaseri* (?), *Lemerianum* vel *Parisiense*, bereitet.) Das auf irgend eine Art erhaltene unreine Salz wird in heifsem Wasser gelöst, wenn ihm freie Schwefelsäure anhängt, mit Kali, hat es freies Kali, mit Schwefelsäure neutralisirt, und die filtrirte Lösung zum Krystallisiren verdampft. Durch wiederholtes Lösen in der geringsten Menge (seinem vier- bis fünf-fachen Gewicht) heifsem Wasser und Krystallisiren wird es, wenn es nöthig ist, gereinigt (siehe Krystallisation S. 163).

§. 632. Die *Eigenschaften* des einfach schwefelsauren Kali's sind: Es krystallisirt in meistens kleinen, doch beim langsamen Verdunsten auch zum Theil sehr ansehnlichen, farblosdurchsichtigen, geraden rhombischen Säulen; die stumpfen Seitenkanten sind öfters abgestumpft, woraus unregelmäfsig sechsseitige Säulen entstehen, meistens mit 4 Flächen zugespitzt; zuweilen in dreiseitigen und doppelt sechsseitigen Pyramiden (die kleinen Krystalle sind öfters undeutlich und hängen in Rinden zusammen), von 1,73 spec. Gewicht Es schmeckt etwas scharfsalzig bitterlich; ist luftbeständig und feuerbeständig; knistert schwach in der Hitze, und kommt erst in starker Rothglühhitze in Flufs, ist völlig unlöslich in einer Kalilauge von 1,32 spec. Gew. — Enthält kein Krystallisationswasser. — Durch Glühen mit Kohle verwandelt es sich in einfach Schwefelkalium (Seite 366). Es tritt an mehrere Säuren die Hälfte Kali ab, und wandelt sich dabei in doppelt schwefelsaures Kali um. — In Wasser ist es etwas schwer löslich. Nach *Gay-Lussac* nehmen 100 Theile Wasser bei 0° R. 8,36 auf; bei jedem weitern Grad über 0 nehmen sie 0.2176 mehr auf. — Nach *Brandes* nehmen 100 Theile Wasser bei 10° R. 10, bei 25° 14, bei 30° 17, bei 35° 21,2, bei 40° 25!, bei 45° 22, bei 55° 22, bei 60° 23, bei 65° 24, bei 70° 25, bei 80° 26 Theile auf. — In Weingeist ist es unlöslich.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Salz mufs schön weifs, völlig neutral und feuerbeständig seyn, seine wässerige Lösung darf weder durch kohlensaures Kali, noch schwefelsaures Silberoxyd getrübt werden, auch dürfen Hydrothionsäure und Kaliumeisencyanür keinen Metallgehalt darin anzeigen.

*Medicinische Anwendung.* Gewöhnlich wird es innerlich in Pulverform gegeben, bei seiner Lösung in Wasser mufs auf seine Schwerlöslichkeit Rücksicht genommen werden. Baryt-, Kalk-, Blei- und Quecksilbersalze, so wie Weinsäure, dürfen nicht damit vermischt werden.

b) *Doppelt schwefelsaures Kali (Kali bi-sulphuricum).*

Formel: $KO, 2SO_3 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 2 At. Schwefelsäure | = | 1002,32 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. doppelt schwefelsaures Kali | = | 1703,72 |

*Synonyme.* Saures schwefelsaures Kali, übersaurer vitriolsaurer Weinstein, philosophisches Goldsalz (Kali sulphuricum acidum, Bisulphas kalicus cct., Tartarus vitriolatus acidus, Sal Auri philosophicum).

*Lowitz* und *Link* lehrten zu Ende des vorigen Jahrhunderts die Bereitung dieses Salzes.

§. 631. Man erhält das doppelt schwefelsaure Kali, wenn dem einfach schwefelsauren Kali noch 1 Atom Schwefelsäure zugesetzt wird. In der mit 2 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure wird das einfach schwefelsaure Kali aufgelöst und das Wasser durch Abdampfen verjagt (zu 49 Theilen einfachem Schwefelsäurehydrat bedarf man 88 Theile einfach schwefelsaures Kali). Bei der S. 221 angegebenen Bereitungsart der Salpetersäure wird es als Nebenprodukt erhalten. — Das Kali kann sich nämlich mit 2 At. Schwefelsäure chemisch verbinden.

§. 634. Die *Eigenschaften* dieses Salzes sind: Es krystallisirt aus der viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden concentrirten Auflösung beim freiwilligen Verdunsten in schiefen rhomboidischen Säulen, mit verschiedenen Zuschärfungs- und Abstumpfungsflächen, oder in büschelförmig vereinigten, zarten, 4-seitigen Prismen; die Krystalle sind in trockener Luft luftbeständig; schmeckt sehr sauer; ist leicht schmelzbar, fliefst in schwacher Rothglühhitze wie Wasser, ohne zerlegt zu werden, erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weifsen, durchscheinenden Masse. — Nur in starker Glühhitze wird es zerlegt; es entweicht Wasser und 1 At. Schwefelsäure, welche zum Theil in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt wird, und einfach schwefelsaures Kali bleibt. — An feuchter Luft wittert das Salz gerne federartig aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, bedarf in der Hitze etwas über die Hälfte; die concentrirte heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, sehr leicht efflorescirenden Masse. Löst man einen Theil doppelt schwefelsaures Kali in anderthalb Theilen Wasser in der Wärme, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil als *einfachsaures* Salz heraus. Dieses kann durch Waschen mit Wasser, Neutralisiren der den Krystallen noch anhängenden sauren Flüssigkeit u. s. w. zum pharmaceutischen Gebrauch gereinigt werden. Die saure Flüssigkeit kann zur Präcipitation der Schwefelmilch, des Goldschwefels u. s. w., überhaupt da benutzt werden, wo der geringe Kaligehalt nichts schadet. (*Geiger's* Erfahrungen über krystallisirtes doppelt schwefelsaures Kali s. im Mag. f. Pharm. Bd. 9. S. 251)

Ueber *anderthalb schwefelsaures Kali* s. *Phillips* im Mag. für Pharm. Bd. 21. S. 228.

*Anwendung.* Ehedem war dieses Salz als Geheimmittel im Arzneigebrauch. Jetzt wendet man es in der Pharmacie, aufser dem eben An-

geführten, zur Bereitung reiner Essigsäure, des Goldschwefels und den *Stahl'schen* Räucherungen an (siehe diesen Artikel). Wird bei analytischen Arbeiten, zur Auflösung von Rhodium u. s. w., benutzt.

Von Verbindungen des *Kaliums* mit *Selen* und *Tellur* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Kalium und Phosphor.*

Kalium und Phosphor verbinden sich leicht beim Erhitzen unter Erglühen zu *Phosphorkalium*; eine dunkelbraune glanzlose Masse, welche, an der Luft erhitzt, mit heller Flamme zu phosphorsaurem Kali verbrennt. In Wasser geworfen, entwickelt es rasch leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas, scheidet festen Wasserstoffphosphor aus (S. 299) und bildet unterphosphorigsaures Kali (s. u.).

*Unterphosphorigsaures Kali*, $KO, P_2O$, erhält man auch beim Erhitzen von Phosphor mit wässeriger Aetzkalilösung unter Phosphorwasserstoffgas-Entwicklung (S. 293 und 299), oder durch Sättigung der Säure mit Kali; ferner nach *Sementini*, der es für *Phosphorkali* hielt, wenn in eine gesättigte Lösung des Kali's in Weingeist (1 Theil Aetzkali und 5 Theile Weingeist von 0,800 spec. Gew.) Phosphorstücke nach und nach eingetragen werden, so lange sich dieselben auflösen. — Das die Mischung enthaltende Gefäfs mufs mit einer pneumatischen, unter Quecksilber oder Wasser geleiteten, Röhre versehen seyn, man läfst es bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder gibt zur Beförderung der Einwirkung *ganz gelinde* Wärme. Es entwickelt sich nichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas (S. 300), und der Phosphor verwandelt sich neben wenig rother Substanz (S. 291) in ein gelblich weifses Pulver, welches die verlangte Verbindung ist. Sie wird, auf Druckpapier verbreitet, schnell von anhängender Flüssigkeit befreit, und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — *Eigenschaften.* Eine krystallinisch körnige, leicht zerreibliche Substanz von gelblichweifser Farbe. Schmeckt stechend salzig, etwas brennend. Beim Erhitzen verbrennt sie mit blasser Flamme zu phosphorsaurem Kali. Ist sehr leicht in Wasser löslich; zerfliefst sehr schnell an der Luft (daher erhält man bei Anwendung eines schwachen Weingeistes nur eine flüssige Verbindung). Auch in Weingeist leicht löslich und läfst sich damit leicht von den folgenden Verbindungen trennen. — Wurde von *Sementini* als Arzneimittel vorgeschlagen (Repert. für die Pharm. Bd. II. S. 80). Bei uns ist es bis jetzt noch nicht angewendet worden.

Auch das *phosphorigsaure Kali*, $2KO, P_2O_3$, ein zerfliefsliches, aber in Weingeist unlösliches Salz, und das *phosphorsaure Kali*, von welchem es mehrere Arten gibt, und von denen man das doppeltsaure durch Krystallisation aus der neutralen Lösung erhält, während die Lauge alkalisch wird, und das in luftbeständigen quadratischen Octaedern u. s w. anschiefst, — ist keins officinell, kann aber auf Verlangen leicht nach der bei phosphorsaurem Natron (s. u.) angegebenen Art bereitet werden.

## *Kalium und Arsen.*

Kalium und Arsen vereinigen sich ebenfalls beim Erhitzen leicht unter Feuerentwicklung zu einer kastanienbraunen Masse, welche, in Wasser geworfen, Arsenwasserstoffgas entwickelt und Wasserstoffarsen abscheidet (S. 309).

### *Arsenigsaures Kali (Kali arsenicosum).* Formel: $2KO, As_2O_3$.

*Synonyme.* Arsenleber.

Von *Macquer* zuerst dargestellt.

§. 635. Wässeriges Kali löst die arsenige Säure in grofser Menge auf, und bildet damit eine gelbe, klebrige, ekelhaft riechende Verbindung (*Arsenleber*). Eine solche Verbindung ist im sehr verdünnten Zustande officinell unter dem Namen *Fowler's Arsensolution*. Sie wird bereitet, indem einfach kohlensaures Kali und gepulverter weifser Arsen, von jedem 64 Gran, in 6 Unzen destillirtem Wasser durch Digestion gelöst werden; der Lösung setzt man eine halbe Unze zusammengesetzten Lavendelgeist oder Engelwurzgeist zu, und fügt noch so viel destillirtes Wasser bei, dafs das Ganze genau 12 Unzen beträgt. — *Anderthalb Drachmen* dieser Solution enthalten *einen Gran* arsenige Säure.

### *Doppelt arsensaures Kali.* Formel: $KO, As_2 O_5, 2$ aq.

### (*Macquer's arsenikalisches Mittelsalz.*)

Dieses Salz wurde ebenfalls von *Macquer* entdeckt. — Es wird erhalten durch Glühen von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter, Auflösen der Masse in Wasser und Krystallisiren. (Nach *Glaser* wird das Gemenge [8 Unzen von jedem] in einen offenen geräumigen Tiegel gebracht und nach und nach verstärktes Feuer gegeben, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und die Masse ruhig fliefst. Die Arbeit wird am besten im Freien vorgenommen, um sich vor den schädlichen Dämpfen zu schützen. – In einer Retorte möchte es noch sicherer seyn. — Nachdem alles fast erkaltet ist, setzt man Wasser zu, so viel, dafs der Tiegel, in welchem das Gemenge die Hälfte Raum einnahm, ganz angefüllt wird, bringt es zum Sieden und läfst nach vollkommener Lösung der Masse langsam erkalten, wo das verlaugte Salz nach 24 Stunden herauskrystallisirt seyn wird — Magazin für Pharmacie Bd. 15. S. 132.) — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in weifsen quadratischen Säulen und Nadeln von 2,64 spec. Gewicht, schmeckt salpeterähnlich, röthet Lakmus (im gelösten Zustande), ist luftbeständig, löst sich in 5 Theilen kaltem und viel weniger heifsem Wasser; wirkt giftig. — Schmilzt in der Rothglühhitze und verliert sein Wasser. — Wird von englischen Aerzten als äufserliches Arzneimittel angewendet.

## *Kalium und Kohlenstoff.*

Der *Pyrophor, Luftzünder*, welcher durch einstündiges Rothglühen eines Gemenges von gleichen Theilen Kohle und gebrauntem Alaun, und, nach *Döbereiner*, eben so viel einfach kohlensaurem Kali in einem verschlossenen Gefäfse erhalten wird, scheint ein alumium- und schwefelhaltiges Kohlenstoffkalium zu seyn. Nach *Gay-Lussac* wird ein inniges Gemenge von 2 Theilen Kohle und 1 Theil schwefelsaurem Kali in einem verschlossenen Gefäfse geglüht, dieses ist also kohlenhaltiges Schwefelkalium. Die Hauptsache bei Verfertigung der Pyrophore ist, dafs das Gemenge zwar anhaltend, aber nicht *allzustark* geglüht werde, dafs die Masse *recht locker* bleibt und nicht zusammensintert. Diese Substanzen entzünden sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie mit Luft, besonders (durch Anhauchen) feuchter, in Berührung kommen. Müssen in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Die schwarze Masse, welche sich bei Bereitung des Kaliums aus kohlensaurem Kali mit Kohle bildet (Seite 348), ist eine Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium. (Auf ähnliche Art scheinen sich zuweilen feuchte Kohlen zu entzünden.) Einen antimonhaltigen Pyrophor erhält man durch Glühen des Brechweinsteins in verschlossenen Gefäfsen. — *Göbel's* Pyrophor, durch Glühen des weinsauren Bleies erhalten, enthält kein Kalium, sondern ist nach ihm *Kohlenblei* (Archiv des nördlichen Apothekervereins Nro. 11. S. 347). Auch das nach *Gay-Lussac* auf nassem Wege bereitete *Schwefeleisen* ist

nach *Geiger's* Erfahrung zuweilen pyrophorisch. — Die leichte Entzündlichkeit mancher Pyrophore scheint vorzüglich auch von ihrer *porösen Beschaffenheit* herzurühren. (Vergl. ferner *Mitscherlich* in dessen Lehrbuch der Chemie Bd. 1. S. 154 ff.)

## *Kohlensaures Kali.*

### a) *Einfach kohlensaures Kali (Kali [sub] carbonicum).*

Formel: $KO, CO_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Kali | = 589,92 |
| 1 At. Kohlensäure | = 276,44 |
| 1 At. kohlensaures Kali | = 866,36 |

*Synonyme.* Basisch kohlensaures Kali, mildes Kali, luftvolles Pflanzenlaugensalz, Weinsteinsalz, Pottasche (im unreinen Zustande) (Carbonas Kali seu kalicus, Carbonas Lixivae, Sub-Carbonas Potassae, Alkali vegetabile aëratum, Sal Tartari, Nitrum fixum).

Das kohlensaure Kali ist schon sehr lange bekannt, es wurde aber in frühern Zeiten mit dem Natron zusammengeworfen. *Geber* lehrte es im 8ten Jahrhundert aus Weinhefe und Weinstein, *Glauber* im 17ten Jahrhundert durch Verpuffen des Weinsteins mit Kohle bereiten. — Dasselbe findet sich vorzüglich in der Asche der meisten Pflanzen.

§. 636. Im unreinen Zustande wird das einfach kohlensaure Kali erhalten, indem die Pflanzenasche der Binnenländer mit kaltem Wasser ausgelaugt und die klare Flüssigkeit in eisernen Kesseln zur Trockne verdampft wird. Das trokkene Salz ist schwarz; *rohe Pottasche (cineres clavellati crudi).* Sie wird in eigenen Oefen (Calciniröfen) auf Heerden ausgebreitet und so lange unter öfterm Rühren mit eisernen Krücken geglüht, bis sie keine schwarzen Theile mehr enthält. — *Calcinirte Pottasche (cineres clavellati calcinati).* Hiebei werden die noch vorhandenen zum Theil verkohlten organischen Theile zerstört. Die calcinirte Pottasche hat ein hellgraues oder bläuliches und grünliches Ansehen. Ihre Güte besteht darin, dafs sie leicht an der Luft zerfliefst, stark alkalisch schmeckt, in ihrem gleichen Gewicht kaltem Wasser bis auf ¼ oder weniger löslich ist. Die Lösung darf sich, mit Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure neutralisirt, nur wenig trüben, keine gallertartige Flocken ausscheiden, sonst ist sie kieselhaltig. Je mehr Säure sie zur Neutralisation erfordert, um so besser ist sie, hiebei darf sie nur Kohlensäure, keine Hydrothionsäure, entwickeln. — *Amerikanische Pottasche* wird mit Zusatz von Kali bereitet, und ist darum weit ätzender. (Beschreibung der *Alkalimeter* von *Descroizille* und *Hänle* siehe in *Trommsdorff's* Journal der Pharm. Bd. 16. St. 2. S. 315 u. Mag. f. Pharm. Bd. 2. S. 155, ferner *Gay-Lussac's* Prüfung der Pottasche, Annales de chimie T. XXXIX. p. 337.) — Mufs an trockenen Orten aufbewahrt werden. — Dient zur Darstellung des reinen kohlensauren Kali's.

Das *reine kohlensaure Kali* bereitet man zum pharmaceutischen Gebrauch: a) Aus Pottasche. Diese wird mit ¾ ihres Gewichtes *kaltem* Wasser übergossen unter öfterem Umrühren stehen gelassen, bis sich nichts mehr löst, dann die klar filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. — Die Geschirre zum Lösen müssen von Glas, Steinzeug oder Eisen seyn; man läfst alles stehen, bis keine Klumpen mehr zu bemerken sind; gut ist es, die Flüssigkeit wo möglich mehrere Wochen oder Monate an der Luft

stehen zu lassen, damit sich die fremden Salze und Kieselerde besser ausscheiden. Sollte sich hiebei doppelt kohlensaures Kali in Krystallen ausscheiden, so läfst sich dieses durch Abwaschen von anhängendem Bodensatz befreien. Enthält die Pottasche beträchtlich Digestivsalz, was häufig der Fall ist, so dampft man die Lösung sogleich noch um $\frac{1}{5}$ ab und stellt sie längere Zeit an einen kühlen Ort, wo Chlorkalium herauskrystallisirt; bei stärkerer Concentration krystallisirt aber auch (im Winter) einfach (und anderthalb) kohlensaures Kali (S. 376 und 378) heraus, das man in der geringsten Menge Wasser wieder lösen mufs. Zum Abdampfen können am zweckmäfsigsten eiserne Geschirre genommen werden. Es mufs zur staubigen Trockne gebracht werden. — Der in der angegebenen Menge Wasser unlösliche Rückstand kann zur Saturation des Rückstandes bei der Salpetersäurebereitung (S. 222 u. 369) und zu mehreren Präcipitationen, wobei die schwefelsauren Salze und Chlormetalle nicht veränderud einwirken, benutzt werden. — Auch kann man die Pottasche in *heifsem* Wasser lösen und aus der filtrirten Flüssigkeit die fremden Salze durch Krystallisation beim Abdampfen ausscheiden, welches aber umständlicher ist.

b) Aus gereinigtem Weinstein (*Cremor tartari*), durch Glühen desselben, oder durch trockene Destillation, Auslaugen des kohligen Rückstandes mit Wasser und Abdampfen des Filtrats zur Trockne. Man bringe rohen Weinstein in kleine, $\frac{1}{2}$ Pfund haltende, längliche Tuten von starkem Papier (blauem Zuckerpapier), befeuchte die Tuten mit Wasser und schichte sie in einem Windofen mit Kohlen. Die Kohlen werden langsam angehen lassen und das Feuer überhaupt mäfsig regiert und unterhalten, bis kein Rauch oder Flamme mehr aus dem Weinstein aufsteigt und die Kohlen abgebrannt sind. Die jetzt zusammengebackenen Massen werden durch Ablassen von anhängender Asche des Papiers befreit, und weiter, wie angeführt, auf Weinsteinsalz behandelt. Oder man unterwirft rohen oder gereinigten Weinstein der trockenen Destillation (S. 181) in einer eisernen oder irdenen Retorte, um die dabei sich erzeugende brenzliche Weinsäure zu benutzen, und zieht aus dem Rückstand das kohlensaure Kali.

c) Durch Verpuffen des reinen Salpeters mit Kohle (der Rückstand wurde *Nitrum fixum* genannt); oder mit Weinstein. Werden gleiche Theile genommen, so ist der Rückstand weifs (*weifser Flufs, fluor albus*), wenn auf 1 Theil Salpeter 2 Theile Weinstein genommen werden, so ist der Rückstand schwarz (*schwarzer Flufs, fluor niger*). Diese Rückstände werden, wie angeführt, auf kohlensaures Kali behandelt. Die zu verpuffenden Substanzen müssen recht trocken und wohl gemengt seyn; das Verpuffen mufs in geräumigen eisernen Gefäfsen in kleinen Portionen nach und nach geschehen, es wird am besten im Freien (im Hof) vorgenommen. — Ehedem verpuffte man das Gemenge von Kohle und Salpeter in einer tubulirten glühenden Retorte nach und nach und sammelte die entwickelte wässerige Flüssigkeit, welche man *Klyssus* nannte, in einer Vorlage.

d) Durch schwaches Glühen von doppelt kohlensaurem Kali.

Ueber Darstellung des einfach kohlensauren Kali's aus schwefelsaurem durch Glühen desselben mit Kohle und Kreide (?) siehe Annalen der Pharmacie Bd. 1. S. 237.

*Erklärung.* Die Pottasche enthält aufser kohlensaurem Kali noch schwefelsaure Salze und Chlormetalle, welche weniger löslich sind, als das einfach kohlensaure Kali, und darum bei Anwendung von so wenig kaltem Wasser zurückbleiben. Beim Hinstellen an die Luft zieht das Kali

noch mehr Kohlensäure an, wobei die damit verbundene Kieselsäure ausgeschieden wird Wird Weinstein erhitzt, so wird die Weinsäure zerstört, es bildet sich brenzliches Oel und Säure, welche entweichen, Kohlenwasserstoff und Kohlensäure; letztere tritt zum Theil an das Kali, bildet kohlensaures Kali, welches mit der gleichfalls aus den Elementen der Weinsäure freiwerdenden Kohle den Rückstand ausmacht. — Wird Salpeter mit Kohle verpufft, so entsteht aus dem Sauerstoff der Salpetersäure und der Kohle Kohlensäure (S. 315), beim Verpuffen des Salpeters mit Weinstein entsteht aus dem Wasserstoff und Kohlenstoff der Weinsäure mit dem Sauerstoff der Salpetersäure und Weinsäure Wasser und Kohlensäure; ist hinreichend Salpeter vorhanden, so verbrennt alle Kohle, der Rückstand ist weifs, wenn aber zu viel Weinstein genommen wird, so bleibt ein Theil Kohle der Weinsäure unverbrannt, der Rückstand ist schwarz. Eine ausführlichere Erklärung der Zerlegung organischer Körper wird in der Chemie organischer Körper gegeben.

§. 637. Das einfach kohlensaure Kali hat folgende *Eigenschaften:* Es ist eine weifse, feste, zerreibliche Masse von 2,6 spec. Gewicht. Schmeckt und reagirt noch stark alkalisch, wirkt aber wenig ätzend. Schmilzt in der Rothglühhitze, ist in stärkerer Hitze weder flüchtig, noch wird es zersetzt.

Das Salz zerfliefst an der Luft, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in seinem gleichen Gewicht Wasser, wobei es sich beträchtlich erwärmt. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt, wiewohl etwas schwierig (in der Kälte ziemlich leicht). wasserhaltendes einfach kohlensaures Kali. Man erhält das krystallisirte Salz, wenn man eine Pottaschelösung, aus welcher durch Ablagern alle fremde Salze abgeschieden sind, bis zu einem spec. Gew. von 1,6 (über 55° Baumé) abdampft und die Lauge in hohen Cylindergefäfsen dem langsamen Erkalten überläfst. (Vergl. Magazin für Pharmac. Bd. 6. S. 43.) Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen geraden rhombischen Säulen, mit 4 auf den Seitenflächen aufgesetzten Flächen zugespitzt, oder in rhombischen Octaedern und rhomboidalen Blättern, welche sich in rechten Winkeln kreuzen; an der Luft wird es trübe und zerfliefst. — Besteht nach *Phillips* aus 1 At. einfach kohlensaurem Kali und 2 At. Wasser. — Die wässerige Lösung ist unter dem Namen *kohlensaure Kalilösung* (*Liquor Kali carbonici*), *Synonyme:* Weinsteinöl (Oleum Tartari per deliquium, Liquor Carbonatis kalici, Sub-carbonas Potassae liquidus u. s. w.), officinell. Sie wird jetzt durch Lösen von einem Theil trockenem kohlensauren Kali in 2 Theilen Wasser bereitet. Ehedem liefs man das Salz an feuchter Luft zerfliefsen. Zwischen beiden Produkten ist aber ein Unterschied, welcher auch in medicinischer Hinsicht nicht unwichtig seyn mag. Beim Zerfliefsen an der Luft zieht das Kali nicht allein Wasser, sondern auch Kohlensäure an, das zerflossene Weinsteinsalz ist darum mit doppelt kohlensaurem Kali vermischt, oder ist gröfstentheils anderthalb kohlensaures Kali (S. 378) und darum weit milder. Ein dem älteren Mittel gleiches könnte man nur erhalten, wenn durch wiederholte Versuche ausgemittelt würde, wieviel Kohlensäure und Wasser das Kali nach der ältern Vorschrift ungefähr anziehe, wo man denn einfach und doppelt kohlensaures Kali in diesem Verhältnifs in der gehörigen Menge Wasser lösen könnte; oder man löste krystallisirtes anderthalb kohlensaures Kali in Wasser. — In Weingeist ist das einfach kohlensaure Kali unlöslich.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs trocken und schön weifs seyn, sich leicht und vollständig in seinem gleichen Gewicht Wasser lösen. Mit Säuren neutralisirt darf es sich nicht trüben (eine *geringe* Trübung durch sich ausscheidende Kieselsäure schadet seiner Anwendung zum Arzneigebrauch nicht). Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung mufs sich eben so, wie S. 352 beim Kalihydrat erwähnt, oder als reiner Salpeter (S. 356) verhalten. Auch hier werden *Spuren* von Salz- und Schwefelsäuregehalt zum pharmaceutischen Gebrauch nicht berücksichtigt. Enthält nach *v. Kobell* ebenfalls häufig ein wenig Phosphorsäure; wird wie das Aetzkali darauf geprüft. (Ueber einen *Blausäuregehalt* des aus *rohem Weinstein* und *salpetersäurehaltigem* essigsaurem Kali erhaltenen kohlensauren Kali's s. Mag. f. Pharm. Bd. 7. S. 242 und Bd. 28. S. 287.)

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung.* Es wird innerlich, mit viel Wasser verdünnt, gegeben, darf nicht mit Säuren verbunden werden, es sey denn, man habe zum Zweck, die Kohlensäure zu entbinden (siehe *potio Riveri* S. 317). — Auch zerlegt es durch doppelte Wahlverwandtschaft fast alle Salze, welche eine andere Säure enthalten. Aus dem Grunde dient es in der Pharmacie häufig als Zerlegungsmittel der erdigalkalischen-, Erd- und Metallsalze.

### b) *Doppelt kohlensaures Kali* (*Kali bi-carbonicum*).

Formel: $KO, 2CO_2 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 2 At. Kohlensäure | = | 552,88 |
| 2 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. doppelt kohlensaures Kali | = | 1255,28 |

*Synonyme.* Säuerliches oder neutrales kohlensaures Kali (Kali carbonicum acidulum, vel perfecte saturatum, Bicarbonas kalicus seu Potassae cum aqua, Alcali vegetabile crystallisatum). — Dieses Salz scheint 1757 zuerst von *Cartheuser* bereitet worden zu seyn, später wurde seine Bereitungsart von *Berthollet, Pelletier, Hermbstädt, Lowitz* u. a. verbessert.

**§. 638.** Man bereitet das doppelt kohlensaure Kali, 1) indem eine concentirte wässerige Lösung von einfach kohlensaurem Kali (gleiche Theile Kali und Wasser) mit Kohlensäure völlig gesättigt wird. Das Salz krystallisirt zum Theil sogleich, zum Theil beim Verdunsten, nicht über 40—45° R., heraus; es wird an der Luft getrocknet und aufbewahrt. 2) Verkohlter Weinstein wird mit wenig Wasser zu einem porösen Pulver angefeuchtet, das Pulver in ein passendes Gefäfs gebracht, und Kohlensäure hineingeleitet, bis die Masse, welche sich stark erhitzt, wieder kalt geworden ist. Man legt sie sodann in einen Trichter, übergiefst sie mit dem halben Gewicht auf 50° erhitztem Wasser und läfst die filtrirte Flüssigkeit erkalten, wo der gröfste Theil des doppelt kohlensauren Kali's herauskrystallisirt. (Die Absorption der Kohlensäure geht mit so grofser Schnelligkeit und Erhitzung von Statten, dafs man wohl thut, im Anfang abzukühlen.) Die Mutterlauge gibt beim Verdampfen an der Luft bis auf den letzten Tropfen Krystalle; *Wöhler.* 3) 4 Theile Pottasche übergiefst man mit 4 Theilen kaltem Wasser, filtrirt nach einigen Stunden die Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, setzt derselben einen Theil Kartoffel-

stärke zu, dampft zur Trockne ab und glüht den Rückstand bis zum Verschwinden alles Rauches und Flamme, man verfährt damit wie in 2, mit dem Unterschied, dafs man die Mutterlauge mit ihrem gleichen Volumen Weingeist mischt, wo der Rest von $KO, 2CO_2$ niederfällt. (Den Weingeist gewinnt man wieder durch Destillation, oder man digerirt die weingeistige Flüssigkeit mit ihrem gleichen Gewicht trockner Pottasche, wo sich der Weingeist in der Kälte schon abscheidet, die wässerige Lauge benutzt man wie in 3 und den Weingeist reinigt man von einem geringen Kaligehalt durch Schütteln mit etwas gepulvertem Alaun.) Man läfst die aus Kreide mit Schwefelsäure, oder vortheilhafter, die sich bei der geistigen Gährung entwickelnde Kohlensäure (S. 315) im Woulfischen Apparate (S. 181) durch die Lösung streichen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Die Woulfischen Röhren müssen ziemlich weit seyn, damit sie von dem krystallisirten Salz nicht verstopft werden. Das Nichtkrystallisirte wird in gelindester Wärme verdunstet und krystallisirt. — 4) Man löst 1 Pfund einfach kohlensaures Kali in 16 Unzen Wasser, setzt 6 Unzen trockenes kohlensaures Ammoniak zu, erhitzt *gelinde* im Wasserbad, bis das Ammoniak verflüchtigt ist, filtrirt schnell und läfst erkalten. — Auch erhält man das doppelt kohlensaure Kali, wenn die concentrirte Lösung des einfachen einige Monate in flachen offenen Gefäfsen an Orten hingestellt wird, wo sich viele Kohlensäure entwickelt, z. B. in Zimmern, Kellern, dem Laboratorium u. s. w. Weit kürzer aber, wenn man das Gefäfs in ein Fafs hängt oder stellt, worin sich eine weinigt gährende Mischung befindet.

In allen diesen Fällen nimmt das Kali noch ein Atom Kohlensäure auf und wird in doppelt kohlensaures umgewandelt.

§. 639. Das doppelt kohlensaure Kali unterscheidet sich von dem einfachen durch folgende *Eigenschaften:* Es krystallisirt in wasserhellen, geraden rhomboidischen Säulen, die meistens an den scharfen Kanten abgestumpft und mit 2 Flächen zugeschärft sind (nach *Bernhardi* ist die Kernform das Rectangulär-Octaeder); ist luftbeständig; hat einen milde salzigen, kaum alkalischen Geschmack; verändert nicht die Pflanzenfarben.

Beim Glühen entweicht ein At. Kohlensäure und das Wasser, und es bleibt einfach kohlensaures Kali. Zersetzt sich beim Abdampfen der Auflösung an der Luft, mit den Wasserdämpfen entweicht Kohlensäure. Im luftleeren Raum neben Kalihydrat verliert die Auflösung die Hälfte Kohlensäure, es bleibt einfach kohlensaures Kali (*H. Rose*). Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es 4 Theile Wasser zur Lösung, in der Kochhitze nur sein gleiches Gewicht, wobei es unter Aufbrausen in *anderthalb kohlensaures Kali* umgewandelt wird, welches beim Erkalten in Krystallen anschiefst. Dieses erhält man auch krystallisirt, wenn eine, eine Zeit laug an der Luft gestandene Lösung von einfach kohlensaurem Kali stark concentrirt wird (S. 375). Die Krystalle schmecken und reagiren noch stark alkalisch, werden an der Luft feucht, zerfliefsen auf der warmen Hand, sind sehr löslich in Wasser, aber unlöslich in Weingeist. Es ist zwar nicht an sich officinell, aber das Oleum Tartari per deliquium der Alten (S. 376) besteht wohl gröfstentheils daraus. — Das doppelt kohlensaure Kali bedarf

1200 Theile kochenden Alkohol zur Lösung. Es löst metallisches Eisen auf unter Wasserstoffgas-Entwicklung und bildet so ein Doppelsalz (*Stahl's* Eisentinktur); deshalb bei seiner Bereitung eiserne Gefäfse zu vermeiden sind.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Es darf an der Luft nicht feucht werden, nicht alkalisch reagiren, und mufs, in kochendes Wasser geworfen, brausen, mit Sublimatlösung einen *weifsen* Niederschlag geben, darf schwefelsaure Bittererde nicht trüben, *Pfaff*; übrigens sich wie das *reine* einfach kohlensaure Kali verhalten.

*Anwendung.* Es wird in Pulverform, besser aber in Wasser gelöst innerlich gegeben; dient auch in Verbindung mit Säuren zur Entwicklung von Kohlensäure, wo es dem einfach kohlensauren Kali vorzuziehen ist. Die Cautelen bei seiner Anwendung sind die nämlichen, welche bei dem einfach kohlensauren gelten. — Gegen die meisten Salze verhält es sich dem einfach kohlensauren Kali analog, und dient auch zum Theil zur Zerlegung mehrerer.

### *Kalium und Boron.*

Von *boraxsaurem Kali* kennt man zweierlei: *neutrales* und *doppelt-boraxsaures Kali;* letzteres krystallisirt in regelmäfsig sechsseitigen Säulen, die schwach alkalisch schmecken und reagiren. — Nicht officinell.

### *Kalium und Silicium.*

Kalium läfst sich mit Silicium durch Erhitzen vereinigen. — Das *Siliciumkalium* ist eine dunkel graubraune Masse, die, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickelt und bei vorherrschendem Kalium sich vollständig als kieselsaures Kali (s. u.) löst.

### *Kieselerde-Kali* oder *kieselsaures Kali (Kali silicicum).*

§. 640. Das Kali verbindet sich leicht mit Kieselsäure auf trocknem und nassem Wege, und bildet zum Theil sehr innige Gemische (S. 337). — Kieselsäure und Kali schmelzen in der Hitze leicht zusammen. Ist das Kali kohlensauer, so entweicht die Kohlensäure. Herrscht die Kieselsäure vor, z. B. 2 bis 3 Kieselsäure gegen 1 Theil Kali, so ist das Produkt eine farblosdurchsichtige, nach dem Erkalten harte, spröde, in Wasser, wässerigen Säuren und verdünnten wässerigen Alkalien unauflösliche Masse, *Glas (Vitrum).* (Ueber die *alkalische Reaction* und *geringe Löslichkeit* des meisten Glases siehe Magaz. f. Pharm. Bd. 15. S 108.)

Eine andere Verbindung erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Kieselsäure mit 3 Theilen kohlensaurem Kali, wobei auch alle Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Die Masse ist leichter schmelzbar, ebenfalls durchsichtig, und erhärtet nach dem Erkalten glasartig. Diese Verbindung zieht aber Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich leicht in Wasser. Die Lösung heifst *Kieselfeuchtigkeit (Liquor Silicii).* Kann auch auf nassem Wege durch Kochen der Kieselsäure mit wässerigem Kali erhalten werden, denn das Aetzkali löst auch auf nassem Wege Kieselsäure auf. Säuren, Baryt und Kalk, so wie thonerdehaltiges Kali zer-

legen diese Verbindung und schlagen die Säure nieder. — Dient als Reagens für arabisches Gummi. — Schmilzt man 1 Theil Kieselsäure mit 4 Theilen trocknem Aetzkali zusammen und läfst langsam erkalten, giefst das Flüssige aus, wenn ein Theil an den Wänden schon erstarrt ist, so erhält man die Verbindung zum Theil in perlmutterglänzenden Krystallen.

Ein in Wasser lösliches Kieselsäure-Kali, welches weniger Kali enthält (*Wasserglas*), lehrte *Fuchs* darstellen. Man erhält es, indem 10 Theile einfach kohlensaures Kali, 15 Theile Quarz oder eisen- und thon-freier Sand und 1 Th. Kohle so lange geschmolzen werden, bis alles ruhig fliefst. (Der Kohlenzusatz befördert die Zersetzung des kohlensauren Kali's) Die Masse löst man in 4 bis 5 Theilen kochendem Wasser, welche schnell bis zu einer Consistenz von 1,24 spec. Gew. verdampft wird; man läfst sie ablagern, wo sie eine etwas trübe, opalisirende, klebende Flüssigkeit darstellt, die beim weitern Verdampfen oder freiwilligen Verdunsten zuletzt zu einer festen, glasartig durchsichtigen, *luftbeständigen* Masse eintrocknet, welche dem gemeinen Glas ganz ähnlich, nur etwas minder hart ist. Dieses Wasserglas reagirt alkalisch, löst sich kaum in kaltem, aber leicht in heifsem Wasser, und besteht aus 62 Theilen Kieselsäure, 26 Theilen Kali und 12 Theilen Wasser. Weingeist schlägt die wässerige Lösung nieder, Säuren zersetzen sie, wie die Kieselfeuchtigkeit, und viele Salze bilden damit unlösliche Niederschläge.

Man wendet diese Verbindung an, um Holz und andere Gegenstände damit zu überziehen, wodurch sie vor dem Verbrennen geschützt werden. Dient auch als Kitt bei pharmaceutischen Arbeiten (S. 189). Vergl. *Kastner's* Archiv Bd. 5. S. 358 und Mag. f. Pharm. Bd. 14. S. 335.

## *Kalium, Silicium und Fluor.*

### *Fluorsiliciumkalium.* *Kieselfluorkalium.*

Formel: $3\,K\,F_2 + 2\,Si\,F_6$.

*Synonyme.* Flufssaures Kieselsäurekali.

Diese Verbindung erhält man, wenn Fluorsilicium-Wasserstoffsäure (S. 338) mit Kali oder einem Kalisalz gesättigt wird. — Sie erscheint anfangs als eine durchscheinende, gallertartige Masse mit Regenbogenfarben spielend, welche zu einem weifsen, säuerlichen Pulver eintrocknet. Krystallisirt zuweilen aus der Lösung in Rhomboedern und sechsseitigen Säulen. — Ist sehr wenig löslich in Wasser. (Die übrigen allgemeinen Eigenschaften s. S. 339.) — Nicht officinell. Dient aber zur Darstellung des Siliciums (S. 335).

## *Kalium und Alumium.*

### *Alaunerdekali.*

Das Kali verbindet sich auch auf trockenem und nassem Wege mit *Alaunerde.* – Die durch Zusammenschmelzen erhaltene Verbindung ist eine graue, undurchsichtige, in Säuren lösliche Masse. — Wässeriges Aetzkali löst mit Leichtigkeit Alaunerdehydrat (S. 341). Dient darum bei Analysen zur Trennung desselben von Metalloxyden u. s. w.

### *Kalium, Alumium und Schwefel* (oder *Stickstoff*).

*Schwefelsaures Alaunerde - Kali* (oder *Ammoniak*) (*Kali [seu Ammoniacum] aluminoso - sulphuricum*).

Formel: $K\,O,\,S\,O_3 + Al_2\,O_3,\,3\,S\,O_3 + 24$ aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kali | = | 589,92 |
| 2 At. Alaunerde | = | 1284,68 |
| 4 At. Schwefelsäure | = | 2004,64 |
| 24 At. Wasser | = | 2669,52 |
| 1 At. Alaun | = | 6548,76 |

*Synonyme.* Alaun (Alumen, Sulphas Aluminae et Potassae etc. acidulus, seu Sulphas aluminico-kalicus aut ammonicus cum aqua).

Der Alaun war schon den Alten bekannt. Seine Natur blieb aber bis zur Entdeckung der Alaunerde (S. 340) unbekannt. — Er kommt natürlich vor, als Auswitterung aus dem Alaunfelsen, Alaunstein, Alaunschiefer in vulkanischen Gebirgen u. s. w.

§. 641. Der Alaun wird im Grofsen gewonnen, indem man die durch Abdampfen concentrirte Lösung der schwefelsauren Alaunerde (S. 343) mit schwefelsaurem Kali oder Pottasche (auch Chlorkalium S. 357) versetzt (*Kali-Alaun*), oder mit gefaultem Harn, besser schwefelsaurem Ammoniak (S. 285), vermischt (*Ammoniak-Alaun*); es fällt ein weifses krystallinisches Pulver, *Alaunmehl*, nieder; dieses wird in seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser gelöst und langsam erkalten lassen. Oder man laugt gerösteten und verwitterten Alaunschiefer (Bd. 2) oder alaunhaltige Erde vulkanischer Gegenden aus, und verdampft die Lösung zur Krystallisation. (Beim Alaunschiefer enthält aber die Mutterlauge fast blos schwefelsaure Alaunerde und schwefelsaures Eisenoxydul, die von letzterm durch Krystallisation befreite Flüssigkeit mufs dann noch mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak versetzt werden.) Eben so verfährt man mit dem zuvor gerösteten Alaunstein (Bd. 2); dieser liefert den *römischen Alaun* (*Alumen romanum*). Da diese Produkte kalihaltig sind, so bedarf es zum Theil keines weiteren Zusatzes von Kali.

*Erklärung.* Schwefelsaure Alaunerde bildet nach S. 344 ein schwierig krystallisirbares, sehr leicht in Wasser lösliches Salz, kommt dazu schwefelsaures Kali (oder Ammoniak), so entsteht ein Doppelsalz, Alaun, welcher in der Kälte schwer löslich in Wasser ist, und darum bei seiner Bildung aus der concentrirten Lösung als ein Pulver herausfällt. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und langsames Erkalten treten die Theilchen zu regelmäfsigen Krystallen zusammen. — Weshalb der Alaunschiefer nur etwas, die alaunhaltige Erde vulkanischer Gebirge und der Alaunstein keinen Kalizusatz bedarf; siehe oben. (Ueber Alaunbereitung siehe auch *Dumas* angew. Chemie Bd. 2. S. 509.)

§. 642. Die *Eigenschaften* des Alauns sind: Er krystallisirt in wasserhellen regelmäfsigen Octaedern, oft mit abgestumpften Ecken und Kanten, zuweilen, besonders bei Gegenwart von etwas überschüssiger Alaunerde, in Würfeln. Der römische Alaun hat ein blafsrothes Ansehen, kommt in kleinen Krystallen vor, welche mit einer Eisenoxyd haltenden Erde gemengt sind. Durch Lösen in Wasser und Filtriren erhält man daraus

einen farblosen eisenfreien Alaun. Man soll ihn künstlich bereiten durch Wälzen des befeuchteten gewöhnlichen Alauns in einem Gemenge von 1 Theil Eisenoxyd und 60 Theilen Alaunpulver. — Der ehemals vorgekommene rothe Braunschweiger ist *kobalthaltig*. Jetzt kommt auch unter dem Namen *rother Alaun (Alumen rubrum)*, fälschlich römischer genannt, eine Sorte in ansehnlichen rothen *durchsichtigen, nicht bestäubten* Krystallen vor, die eisen- und mangan (?) haltig ist. (Im Handel kommt der gemeine Alaun gewöhnlich in grofsen Massen vor, welche zusammenhängende gegliederte Säulen bilden.) Das spec. Gewicht ist 1,7. Er schmeckt sehr herbe und süfslich säuerlich, röthet Lakmus. — An der Luft beschlägt der Alaun langsam. Er fliefst in gelinder Hitze in seinem Krystallwasser und lafst es nach und nach fahren, indem er zu einer weifsen, lockeren, schwammigen Substanz, *gebrannter Alaun (Alumen ustum)* aufschwillt (dessen Bereitung s. S. 185). Dieser ist, frisch geglüht, geschmacklos und unlöslich in Wasser. Durch längeres Liegen an der Luft erhält er Geschmack und Löslichkeit! Wird der Alaun anhaltend geglüht, so wird er zerlegt, die Schwefelsäure entweicht als Sauerstoffgas und schweflige Säure (*Alaungeist*), und es bleibt bei Kalialaun ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Alaunerde, bei Ammoniakalaun reine Alaunerde zurück (s. S. 341).

Der Alaun bedarf 18 Theile kaltes und weniger als sein gleiches Gewicht heifses Wasser zur Lösung. — Nach *Brandes* bedarf 1 Theil Alaun bei 10° R. 13.286 Theile Wasser, bei 17° 8,2, bei 20° 4,5, bei 30° 2,20, bei 40° 2,01, bei 60° 1,09, bei 70° 0.06. — In höherer Hitze schmilzt er in seinem Krystallisationswasser.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Alaun mufs völlig farblos seyn, die Lösung darf durch Gallustinktur nicht blauschwarz gefärbt werden (nach *Berzelius* [dessen Lehrbuch der Chemie Bd. 2. S. 734] gleicht schwefelsaures Eisenoxyd-Kali dem Alaun vollkommen, wird aber leicht durch Gallustinktur und Alkalien, welche daraus Eisenoxyd, keine Alaunerde, fällen, erkannt), auch Hydrothionsäure sie nicht verändern.

*Anwendung.* Der Alaun wird innerlich und äufserlich als ein styptisches Mittel angewendet. (Ueber dessen Anwendung in der Bräune vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 20. S. 177) Er darf nicht mit Substanzen, welche die schwefelsauren (S. 274) und die Alaunerde-Salze (S. 341) zerlegen, vermischt werden. Den gebrannten Alaun wendet man in der Chirurgie als Aetz- und Reinigungs-Mittel an. — In der Färberei wird der Alaun zu Beitzen und Lackfarben verwendet; ferner bei der Lederbereitung u. s. w.

*Basisch schwefelsaures Alaunerde-Kali* erhält man beim anhaltenden Kochen von Alaunlösung mit Alaunerdehydrat. — Ein weifses geschmackloses Pulver. — Nicht officinell. — Eine ähnliche Verbindung ist der *Alaunstein* (s. Bd. 2), der zur Bereitung des römischen Alauns dient (s. o.).

## II. *Natrium.* Symb. Na.

Atomgew. = 290,90.

*Synonyme.* Natronmetall (Natronium, Sodium)

Das Natrium wurde 1807 von *Davy* mittelst Galvanismus wie das Kalium dargestellt (s. S. 347). — Es kommt sehr häufig im Mineralreich vor,

an Chlor gebunden als Steinsalz, im Meerwasser, den Salzsoolen; an Kohlensäure, Boraxsäure, Schwefelsäure gebunden in einigen Seen und Quellen; an Salpetersäure gebunden in fester Form; ist ferner in mehreren Steinarten enthalten, wie in Natrolith, Sodalith, Kryolith, Gay-Lussit, Glauberit, Analcim, Nephelin u. s. w. Im Pflanzenreich findet es sich vorzüglich in den am Meer vorkommenden Gewächsen; ferner findet es sich in vielen thierischen Flüssigkeiten.

§. 643. Das Natrium wird aus Natron, wie das Kalium, dargestellt. — *Brunner, Hermann* u. a. bereiten es aus kohlensaurem Natron und Kohle, wie Kalium (S. 352). — Die Darstellung des Natriums geht bei niedrigerer Temperatur und leichter von Statten, als die des Kaliums, und die Ausbeute an Metall ist gröfser. Um das Schmelzen und Uebersteigen des kohlensauren Natrons bei seiner Reduction zu verhüten, ist es zweckmäfsig, mehr Kohle zuzusetzen, auf 3 Theile kohlensaures Natron 2 Theile Kohle (grobgepulverte Holzkohle). In der Weifsglühhitze wirken Natrium und Kohlenoxydgas nicht auf einander, daher keine Bildung von krokonsaurem Kali.

§. 644. Die *Eigenschaften* des Natriums sind denen des Kaliums sehr ähnlich; doch ist es etwas schwerer schmelzbar; das specifische Gewicht ist 0,9348 nach *Davy*, 0,9722 nach *Gay-Lussac*; es ist flüchtiger als Kalium.

### *Natrium und Sauerstoff.*

§. 645. Die Affinität des Natriums zum Sauerstoff ist sehr grofs, obwohl kleiner, als die des Kaliums. Es zersetzt das Wasser rasch bei gewöhnlicher Temperatur, doch entzündet es sich hiebei nicht leicht (auf schleimiges Wasser geworfen entzündet es sich fast eben so leicht), auch geht die Oxydation desselben an der Luft langsamer von Statten. Uebrigens zersetzt es dieselben sauerstoffhaltigen Verbindungen wie das Kalium.

Es gibt drei Oxydationsstufen des Natriums: das *Suboxyd*, das *Oxyd* und das *Hyperoxyd*; von denen nur das Oxyd officinelle Verbindungen liefert.

### *Natron, Natriumoxyd.* Formel: Na O.

| | |
|---|---|
| 1 At. Natrium | = 290,90 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Natriumoxyd | = 390,90 |

Das Oxyd (*Natron*) wird durch Verbrennen des Natriums in hoher Temperatur, oder wie das Kali, erhalten. Es ist eine graue Masse von muschlichem Bruch, verhält sich sonst wie das reine Kali (S. 349), ist jedoch minder ätzend. — Für sich nicht officinell.

### *Natron und Wasser.*

§. 646. Das Natron hat, wie das Kali, grofse Affinität zum Wasser, und bildet damit ähnliche Produkte.

*Trockenes Natrumhydrat (Natrum hydratum siccum).*

Formel: $NaO + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. Natronhydrat | = | 503,38 |

*Synonyme.* Aetzendes Natron oder Mineralkali (Hydras natricus siccus, Alkali minerale causticum, Soda pura).

## Im gelösten Zustande:

*Aetzende Natronflüssigkeit (Liquor Natri caustici).*

*Synonyme.* Seifensiederlauge (Lixivium Sodae seu saponarium, Liquor Hydratis natrici).

Die Eigenthümlichkeit des Natrons, seine Unterscheidung von dem Kali erkannte *Hierne* 1712, genauer erforschten aber *Duhamel* 1736 und *Marggraf* 1758 seine Natur. Man hielt das trockene Hydrat, wie das Kali, bis zur Entdeckung des Metalls für wasserleer. *Davy* lehrte aber nachher das reine Natron darstellen.

§. 647. Das Aetznatron wird, wie das Kali, aus einfach kohlensaurem Natron erhalten. Was bei Bereitung des Kali's angeführt wurde, gilt auch hier. Wird aber *krystallisirtes* einfach kohlensaures Natron genommen, so bedarf man weniger Kalk.

§. 648. Die *Eigenschaften* des Natronhydrats kommen mit denen des Kalihydrats sehr überein. Es hat dasselbe Ansehen; sein specifisches Gewicht ist 2,00; es ist etwas weniger flüchtig und ätzend als Kali.

Das Natron zerfliefst anfangs an der Luft wie das Kali, erhärtet aber bald durch Anziehen von Kohlensäure (Unterschied vom Kali). Es ist eben so löslich in Wasser als Kali; die concentrirte wässerige Lösung läfst sich aber nur schwierig durch starkes Erkälten krystallisiren. — Die *Aetznatronlauge* zum pharmaceutischen Gebrauche mufs dasselbe specifische Gewicht, wie die Aetzkalilauge (S. 352) haben.

*Tabelle über den Gehalt der wässerigen Natronlösung, nach Dalton.*

| *Spec. Gewicht.* | *Procentgehalt an Natron.* | *Spec. Gewicht.* | *Procentgehalt an Natron.* |
|---|---|---|---|
| 2,00 | 77,8 | 1,40 | 29,0 |
| 1,85 | 63,6 | 1,36 | 26,0 |
| 1,72 | 53,8 | 1,32 | 23,0 |
| 1,63 | 46,6 | 1,29 | 19,0 |
| 1,55 | 41,2 | 1,23 | 16,0 |
| 1,50 | 36,8 | 1,18 | 13,0 |
| 1,47 | 34,0 | 1,12 | 9,0 |
| 1,44 | 31,0 | 1,06 | 4,7 |

Die *Reinheit* und *Güte* des trockenen und flüssigen Aetznatrons wird ganz auf die beim Kali (S. 352) angegebene Art geprüft.

Das trockene Aetznatron wird in der Pharmacie nicht angewendet, aber die Natronflüssigkeit dient zur Darstellung mehrerer Präparate, zur Bereitung der medicinischen Seife u. s. w., und wird als Zerlegungsmittel häufig wie das Kali benutzt.

§. 649. Mit Säuren bildet das Natron die *Natronsalze.* Seine Affinität zu ihnen ist geringer, als die des Kali's, es zerlegt übrigens in der Regel dieselben Salze, wie das Kali. Die officinellen Natronsalze sind farblos und feuerbeständig, wenn die Säure nicht zerstört wird. Alle Natronsalze sind in Wasser löslich, viele sind leichter löslich als die Kalisalze. Sie sind in der Regel entweder luftbeständig oder zerfallbar, wenige nicht officinelle sind zerfliefslich. Ihre Lösungen geben mit Weinsäure, Traubensäure und leichtlöslichen kohlenstickstoffsauren Salzen, oder Platinauflösung keine schwerlöslichen Niederschläge (Unterschied von den Kalisalzen).

Das *Natrium-Hyperoxyd,* $Na_2O_3$, verhält sich dem Kalium-Hyperoxyd ähnlich. — Nicht officinell.

## *Natrium und Stickstoff.*

*Salpetersaures Natron (Natrum nitricum).* Formel: $NaO, N_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 1 At. salpetersaures Natron | = | 1067,94 |

*Synonyme.* Kubischer- oder Rhomboidal-Salpeter (Nitras natricus seu Sodae, Nitrum cubicum, rhomboidale).

Der Entdecker des salpetersauren Natrons ist wahrscheinlich *Duhamel* im Jahr 1736. — Dasselbe findet sich nach neuester Erfahrung, natürlich vorkommend, in grofser Menge in Peru (s. Bd. 2).

§. 650. Man reinigt den im Handel vorkommenden Chilisalpeter durch neue Krystallisationen; man kann das salpetersaure Natron auch direct durch Zerlegung des einfach kohlensauren mit Salpetersäure und langsames Verdunsten der neutralen Flüssigkeit zur Krystallisation darstellen. — Die *Eigenschaften* dieses Salzes sind: Es krystallisirt in weifsen, durchsichtigen, stumpfen Rhomboedern von 2,096 spec. Gewicht, bricht die Strahlen stark doppelt. Schmeckt wie Salpeter, doch mehr bitter. An trockener Luft ist es luftbeständig, aber an feuchter wird es etwas feucht. — Löst sich in 2 Theilen kaltem und weniger als seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser. — Sein übriges Verhalten ist dem Kalisalpeter ähnlich. Doch verpufft es mit verbrennlichen Substanzen minder heftig. (Mit Kohle und Schwefel verpufft es unter schöner pomeranzengelber Flamme.)

Jetzt wird dieses Salz kaum mehr als Arzneimittel angewendet. Dr. *Wolfers* schlägt es anstatt Salpeter vor (Archiv des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, No. 13. S. 340). — Dient ferner bei Feuerwerken zu Hervorbringung einer schönen gelben Flamme.

## *Natrium und Chlor.*

*Chlornatrium (Natrium chloratum).* Formel: $Na\,Cl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natrium | = | 290,90 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Chlornatrium | = | 733,55 |

*Synonyme.* Salzsaures Natron, Kochsalz, Steinsalz, Meersalz (Chloretum Natrii seu natrieum, Natrum hydrochloricum seu muriaticum, Sal culinare, Sal Gemmae, marinum).

Das allgemein bekannte Kochsalz findet sich sehr häufig in der Natur; in den Salzflötzen und einigen Sandwüsten als Steinsalz; daraus in Wasser gelöst in den Salzsoolen; ist vorzüglicher Bestandtheil des Meerwassers; in mehreren Pflanzen und fast in allen thierischen Säften ist es vorhanden.

§. 651. Zum häuslichen, technischen und pharmaceutischen Gebrauch wird das Kochsalz bei uns gewöhnlich aus den Soolen erhalten. Diese werden, wenn sie geringhaltig sind, zuerst gradirt (d. i. man läfst die Soole in eigenen Gebäuden, die der Luft überall Durchgang gestatten, langsam über Reiser, gewöhnlich von Schwarzdorn, laufen, und entfernt so durch Verdunsten an der Luft einen grofsen Theil Wasser) und dann versotten. Jetzt wird die Soole häufig durch Bohrlöcher gebildet und zu Tage gefördert; d. h. man bohrt oft mehrere 100 Fufs tief auf Salzlager; die durch zutretendes Wasser entstehende gesättigte Lösung fördert man dann durch Pumpwerke zu Tage. Diese Art Salzgewinnung macht das Gradiren gröfstentheils entbehrlich. An den warmen Küstenländern wird das Meerwasser durch die Sonne verdunstet, — *Meersalz* (*Sal marinum*). Wo reines *Steinsalz* (*Sal gemmae*) sich findet, wird es auch gegraben, und zum Gebrauch in den Handel gebracht.

Das aus den Soolen erhaltene Salz ist in der Regel zum pharmaceutischen Gebrauch hinreichend rein. Chemisch rein erhält man es durch fortgesetztes Waschen des feinzerriebenen Kochsalzes mit reinem Wasser, bis das Waschwasser keine Anzeigen mehr auf erdige oder schwefelsaure Salze gibt.

§. 652. Das Chlornatrium hat folgende *Eigenschaften:* Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen Würfeln, selten in Octaedern. Beim schnellen Verdampfen bildet es gewöhnlich hohle vierseitige treppenförmig aufgesetzte Pyramiden. Das spec. Gew. ist 2,17; es schmeckt rein salzig; ist luftbeständig. (Dafs das Kochsalz in feuchter Luft nafs wird, kommt von fremden zerfliefslichen Salzen, Chlor-, zum Theil auch Iod- und Brom-Calcium und Magnesium her.) Das gewöhnliche, schnell krystallisirte, verknistert auf dem Feuer (das Steinsalz in der Regel nicht), schmilzt leicht in der Rothglühhitze, und verflüchtigt sich unzersetzt in der Weifsglühhitze. — (Das gewöhnliche Kochsalz enthält im lufttrocknen Zustande noch 3 — 5 Procent *Verknisterungswasser.*) — Im glühenden Zustande wird es langsam durch darübergeleitete Wasserdämpfe zerlegt; es entsteht Salzsäure und Natron bleibt. Auch die *wasserleere* Schwefelsäure zerlegt es in der Hitze, es entsteht durch partielle Desoxydation eines Theiles Schwefelsäure schweflige Säure, der Sauerstoff tritt an das Natrium, oxydirt dasselbe, das

Chlor entweicht mit der schwefligen Säure, und die unzerlegte Schwefelsäure bildet mit dem erzeugten Natron schwefelsaures Natron. — Das Kochsalz ist leicht löslich in Wasser. Bei 0° R. ist es etwas löslicher, als bei 11°; in dieser Temperatur nehmen 100 Wasser 36, bei 48° 37 und bei der Kochhitze 40,38 auf; *Gay-Lussac*. Nach *Fuchs* (*Kastner's* Archiv Bd. 7. S. 407) ist *reines* Kochsalz in kaltem und heifsem Wasser gleich löslich, und wenn es in kaltem weniger löslich ist, so sind fremde Beimischungen die Ursache; 100 Theile Wasser lösen nach demselben 37 Theile. — Auch in wässerigem Weingeist ist es etwas löslich. — *Chlornatrium, mit Krystallwasser*, erhält man nach *Lowitz* und *Fuchs* (*Kastner's* Archiv a. a. O.), wenn eine gesättigte Kochsalzlösung einer Temperatur von —8 bis 9° R. ausgesetzt wird. — Die Krystalle sind oft über 1 Zoll laug, tafelartig. Die Kernform ist nach *Mitscherlich* eine schiefe rhomboidalische Säule; sie stellen scheinbar rectanguläre Säulen dar, mit 4 auf den Seitenkanten aufgesetzten Flächen zugeschärft. In der Kälte verwittern sie, und in der Wärme zerfliefsen sie zum Theil in ihrem Krystallwasser. Sie bestehen nach *Mitscherlich* aus 1 At. Chlornatrium und 3 Atomen Krystallisationswasser. — Schwefelsäure und Salpetersäure zerlegen das Chlornatrium.

*Prüfung des Kochsalzes auf seine Reinheit.* Es mufs farblos, luftbeständig und vollkommen leicht löslich in Wasser seyn, darf durch kohlensaures Natron und Chlorbarium nicht getrübt, von Kaliumeisencyanür nicht blau gefärbt werden, auch sich mit Hydrothionsäure nicht färben (dafs diese absolute Reinheit zum pharmaceutischen Gebrauch nicht nöthig ist, wurde oben erwähnt; aber ein graues, stark Gyps- oder Eisenhaltiges Salz, so wie ein kupferhaltiges, mufs verworfen werden); freie Weinsteinsäure darf aus der concentrirten Lösung keinen Weinstein fällen. In Frankreich kommt zuweilen ein stark Iod- und Brom-haltiges (Meer-) Salz vor, das schädliche Wirkungen äufsert; sogar arsenhaltiges soll vorkommen. — Die Prüfung auf diese Stoffe s. S. 251, 257 u. 305. (Ueber Kochsalzprüfung vergl. auch *Trommsdorff* in dessen n. Journal der Pharmacie, Bd. 18. St. 1 und 2.)

*Anwendung.* Als Arzneimittel selten. Dient in der Pharmacie zur Darstellung der Salzsäure, des Chlors u. s. w. Die anderweitige Anwendung des uns unentbehrlichen Kochsalzes in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben u. s. w. ist bekannt.

## *Unterchlorigsaures Natron (Natrum hypochlorosum).*

Formel: $NaO, Cl_2O$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Natron | = 390,90 |
| 1 At. unterchlorige Säure | = 542,65 |
| 1 At. unterchlorigsaures Natron | = 833,55 |

*Synonyme.* Chlornatron, natronhaltige (oder *Labarraque's*) Bleichflussigkeit, und natronhaltiges Bleichpulver (Hypochloris natricus, Natrum chloratum, Chloretum Natri, Natrum oxymuriaticum).

§. 653. Man bereitet das *flüssige* unterchlorigsaure Natron auf die beim unterchlorigsauren Kali (S. 358) angegebene Weise. Nach *Labarraque* (Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 35) werden 7 Th. krystallisirtes einfach kohlensaures Natron in 28 Th. Wasser gelöst und aus einem Gemenge von 1⅔ Braunstein, 1¼ Kochsalz und 1⅔ concentrirter Schwefelsäure, mit 1¼ Wasser verdünnt, das sich hieraus entwickelnde Chlor einströmen lassen. Oder, nach *Payen*, durch Zerlegen des in

Wasser gelösten unterchlorigsauren Kalks mit kohlensaurem Natron. Man versetzt die klarfiltrirte concentrirte wässerige Lösung von reinem unterchlorigsaurem Kalk so lange mit einer concentrirten Lösung von reinem kohlensaurem Natron, als ein Niederschlag entsteht (in der Regel wird noch ein Ueberschufs zugesetzt), dann entfernt man den Niederschlag durch Ablagern und Filtriren (Mag. f. Pharm. Bd. 17. S. 58). — Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind denen des unterchlorigsauren Kali's gleich. — Das *trockene* unterchlorigsaure Natron erhält man nach *Ph. Mayer*, indem 19 Theile wasserleeres einfach kohlensaures Natron mit 1 Theil Wasser befeuchtet und aus einem Gemenge von 10 Theilen Kochsalz, 8 Theilen Braunstein und 14 Theilen Schwefelsäure, die vorher mit 10 Theilen Wasser verdünnt wurde, Chlor bis zur Sättigung zugeleitet wird. Man bringt das kohlensaure Natron in eine geräumige Vorlage und leitet das Chlorgas langsam zu; ist die atmosphärische Luft zum Theil vertrieben, so verbindet man die Gefäfse luftdicht und gibt nur gegen Ende gelinde Wärme, wobei die Vorlage immer ganz kalt erhalten wird. (*Buchner's* Rep. Bd. 31. S. 1 ff. — Vergl. hiemit *Strating's* Erfahrung in der bei unterchlorigsaurem Kalk angezeigten Schrift S. 28.) — Die *Erklärung* ist wie bei unterchlorigsaurem Kali (S. 358). — Versetzt man unterchlorigsauren Kalk mit kohlensaurem Natron, so bildet sich unterchlorigsaures Natron und kohlensaurer Kalk scheidet sich als unlöslich aus. — Die *Güte* des Produkts erkennt man wie bei unterchlorigsaurem Kali (S. 358).

*Anwendung*, wie das unterchlorigsaure Kali. In neuern Zeiten hat man besonders das unterchlorigsaure Natron gegen brandige Geschwüre, den Dampf einzuathmen bei Asphyxien (durch schädliche Ausdünstung der Kanäle und Abtritte entstanden), zum Zerstören der schädlichen Ausdünstungen, Miasmen u. s. w. angewendet. Die trockene Verbindung fängt man auch an innerlich zu geben.

**Chlorsaures Natron (Natrum chloricum).** Formel: $NaO, Cl_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 1 At. Chlorsäure | = | 942,65 |
| 1 At. chlorsaures Natron | = | 1333,55 |

*Synonyme.* Aehnlich wie bei chlorsaurem Kali (S. 358).

§. 654. Zur Darstellung von chlorsaurem Natron versetzt man eine heifse Auflösung von chlorsaurem Kali so lange mit Fluorsilicium-Wasserstoffsäure, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und dampft zur Krystallisation ab. Durch Auflösen in Weingeist trennt man das Salz von etwas Fluorsiliciumnatrium, oder unzersetztem chlorsaurem Kali. Oder man kocht 9 Theile chlorsaures Kali mit 7 Theilen Fluorsiliciumnatrium und 15 Wasser eine Stunde lang, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. — Am einfachsten erhält man es rein nach *Hopfer de l'Orme*, indem ein Gemenge von 1 At. krystallisirtem einfach kohlensaurem Natron und 2 At. Weinsteinsäure-Hydrat in seinem 5fachen Gewicht kochendem Wasser gelöst wird und man der kochenden Lösung 1 At. chlorsaures Kali zusetzt, eine Zeitlang erhitzt und erkalten läfst. Dann ver-

dampft man die von dem herauskrystallisirten Weinstein befreite Flüssigkeit zur Krystallisation und reinigt sie durch Umkrystallisiren. (Mag. f. Pharm. Bd. 33. S. 37.)

Kommt chlorsaures Kali mit Fluorsiliciumnatrium zusammen, so entsteht schwerlösliches Fluorsiliciumkalium und das Natron tritt an die Chlorsäure. Eben so entsteht beim Zusammenkommen von 2 At. Weinsteinsäure mit 1 At. chlorsaurem Kali und 1 At. kohlensaurem Natron schwerlöslicher Weinstein, die Chlorsäure verbindet sich mit Natron und Kohlensäure entweicht.

§. 655. Die *Eigenschaften* des chlorsauren Natrons sind denen des chlorsauren Kali's (S. 359) sehr ähnlich. Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen, sehr stumpfen, schiefen rhombischen Säulen oder Tafeln; nach *Mitscherlich* in Tetraedern und dessen Abänderungen. Schmeckt dem Kalisalz ähnlich. — In der Hitze, für sich und mit verbrennlichen Körpern u. s. w., verhält es sich wie das Kalisalz. — In Wasser ist es aber weit löslicher, und soll selbst in feuchter Luft feucht werden. In Weingeist ist es noch löslicher als in Wasser. — Seine *Reinheit* prüft man wie die des chlorsauren Kali's. Ob es dieses selbst ist, geben auch die bei den Kalisalzen (S. 353) angezeigten Reagentien zu erkennen.

*Anwendung.* In neuester Zeit hat man angefangen, dieses Salz als Arzneimittel zu gebrauchen.

## *Natrium und Brom.*

*Bromnatrium*, $Na Br_2$, bildet sich ganz auf die beim Bromkalium (S. 361) angezeigte Art, wenn Brom oder Hydrobromsäure mit Natron oder kohlensaurem Natron zusammenkommen. Die Verbindung wird geglüht. — Sie verhält sich dem Bromkalium analog. Ist sehr leichtlöslich in Wasser und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Verbindung mit 4 At. Wasser als Bromnatrium, welches mit dem wasserhaltigen Chlornatrium (S. 386) isomorph, und demselben ganz analog zusammengesetzt ist; es ist aber luftbeständig. Aus einer 24° warmen Auflösung sind die Krystalle wasserfrei. — Weder diese Verbindung, noch *unterbromigsaures* und *bromsaures Natron*, die den analogen Kalisalzen sehr ähnlich sind, — sind bis jetzt officinell.

## *Natrium und Iod.*

*Iodnatrium*, $Na I_2$, wird ganz auf die bei Iodkalium (S. 362) angegebene Art mit Natron u. s. w. erhalten. — Seine *Eigenschaften* sind dem Iodkalium ähnlich. Es krystallisirt auch in Verbindung mit 20,23 pCt. Wasser in ansehnlichen geschoben vierseitigen Säulen. Die Krystalle sind mit denen des wasserhaltigen Chlor- und Bromnatriums isomorph und eben so zusammengesetzt; an der Luft zerfließen sie, in der Hitze schmelzen sie leicht.

## *Unteriodigsaures Natron, basisches,*

bleibt als Rückstand, wenn iodsaures oder überiodsaures Natron zum Glühen erhitzt wird, seine Zusammensetzung ist $I_2 O + 2 Na O$, es zerlegt sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Iodnatrium und in iodsaures Natron, auf ähnliche Art wie die unterchlorigsauren Salze beim Kochen. Säuren scheiden Iod daraus ab.

*Iodsaures Natron (Natrum iodicum)* Formel: $NaO, I_2O_5$
bildet sich auf ganz ähnliche Art wie iodsaures Kali (S. 365). — Man erhält es am einfachsten rein durch Zerlegung des wässerigen Chloriods im Maximum mit kohlensaurem Natron. — Die *Eigenschaften* des iodsauren Natrons sind: Es krystallisirt in sternförmig gruppirten achtseitigen Säulen oder kleinen Körnern (Tetraedern? Wahrscheinlich ist es mit dem chlor- und brom-sauren Natron isomorph); ist luftbeständig, schmeckt dem iodsauren Kali (S. 365) ähnlich, verhält sich überhaupt in der Hitze, gegen verbrennliche Körper und Lösungsmittel wie dieses. Besteht ebenfalls aus gleichen At. Iodsäure und Natron (ohne Wasser). — Nicht officinell; dient aber zur Darstellung der Iodsäure (S. 254) und ist ein empfindliches Reagens auf Morphium (ebens. — Vergl. über iodsaures Natron a. Mag. f. Pharm. Bd. 34. S. 30).

*Ueberiodsaures Natron, basisches.* Formel: $2NaO, I_2O_7 + 3aq.$

Die Darstellung dieses Salzes ist bei der Ueberiodsäure S. 255 angeführt worden. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heifsem leichter; läfst erst in der Weifsglühhitze allen Sauerstoff fahren. Bei gewöhnlicher Glühhitze entweichen 10,258 pCt. Krystallwasser und 6 At. Sauerstoff und es bleibt $2I + 2Na + 3O$ (unteriodigsaures Natron). Bei der Bildung dieses Salzes befinden sich nebeneinander Natriumoxyd und iodsaures Natron, beim Hineinleiten von Chlor wird das Natron zerlegt, das Chlor verbindet sich mit dem Natrium und der abgeschiedene Sauerstoff mit der Iodsäure, die in Ueberiodsäure übergeht, $2NaO + I_2O_5$, $2NaO + 2Cl_2$ geben $2Cl_2Na + I_2O_7$, $2NaO$.

## *Natrium und Fluor.*

*Fluornatrium* ist dem Fluorkalium (S. 366) sehr ähnlich, aber luftbeständig und etwas schwerlöslich in Wasser. — Nicht officinell.

## *Natrium und Schwefel.*

### *Schwefel-Natrium (Natrium sulphuratum).*

*Synonyme.* Schwefelnatron, Natron-Schwefelleber u. s. w. (s. Kali-Schwefelleber S. 366).

**§. 656.** Was von den Verbindungen des Kaliums mit Schwefel angeführt wurde, gilt im Allgemeinen auch für das Natrium. — Die Natron-Schwefellebern sind bei uns nicht officinell. Sollten sie aber verlangt werden, so bereitet man sie genau wie die Kali-Schwefellebern. — Nach der *Pharmacopoea Austriaca* von 1820 wird aber das *einfach Schwefelnatrium* (durch Glühen des *reinen* wasserleeren schwefelsauren Natrons [s. u.] mit $\frac{1}{7}$ Kohlenpulver in verschlossenen Gefäfsen zu erhalten) zur Bereitung der Schwefelmilch (S. 263) angewendet. Der geglühte Rückstand ist entweder das erste Schwefelnatrium, $SNa$, welches, mit Säuren zersetzt, keinen Schwefel fallen läfst, oder ein Gemenge von Doppelt-Schwefelnatrium mit Natron, in letzterem Falle erhält man einen Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Schwefels als Schwefelmilch, immer aber nur sehr wenig Ausbeute. — Der filtrirten kochenden Lösung mufs, um mehr zu erhalten, so lange Schwefel zugesetzt werden, als diese noch auflöst, wodurch das einfach Schwefelnatrium in 5fach Schwefelnatrium verwandelt wird (S. 368). Dann fällen Säuren viele Schwefelmilch (s. a. a. O.). Als Nebenprodukt erhält man Schwefelnatrium bei Zerlegung des Schwefelbariums mit kohlensaurem Natron. Die Lösung desselben kann auch wie das hydrothionsaure Ammoniak (S. 284) als Reagens benutzt werden.

*Unterschwefligsaures, schwefligsaures* und *unterschwefelsaures Natron* verhalten sich den Kalisalzen analog; letzteres krystallisirt in ausgezeichnet grofsen, wasserhellen geraden rhombischen Säulen und deren Abänderungen, von eigenthümlich bitterm Geschmack. — Sie sind nicht officinell.

## *Schwefelsaures Natron (Natrum sulphuricum).*

Formel: $NaO, SO_3, 10\,aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,16 |
| 10 At. Wasser | = | 1124,80 |
| 1 At. schwefelsaures Natron | = | 2016,87 |

*Synonyme.* Glaubersalz (Sulphas natricus seu Sodae, Sal mirabile *Glauberi*).

Dieses Salz wurde 1658 von *Glauber* entdeckt. — Es kommt nicht selten in der Natur vor. Viele Salz- und Mineral-Quellen enthalten es.

§. 657. Das Glaubersalz fällt häufig bei chemischen und pharmacentischen Arbeiten als Nebenprodukt ab. Z. B. bei der Salmiakbereitung, bei Zerlegung des Kochsalzes mit Schwefelsäure (S. 241), der schwefelsauren Magnesia mit kohlensaurem Natron, bei Bereitung der Boraxsäure (S. 333). Im Grofsen wird es auch häufig aus dem Pfannenstein vieler Salzsoolen gezogen, so wie beim Erkälten einer Bittersalz- und Kochsalz-haltigen Mutterlauge der Soolen unter den Gefrierpunkt, wo durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile schwefelsaures Natron herauskrystallisirt und Chlor-Magnesium gelöst bleibt. Ferner durch Zerlegen des Eisenvitriols mit Kochsalz, und Glühen der Salzmasse. — Durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren, wo es nöthig ist, Sättigen der freien Säure mit Natron oder Kalk, wird es gereinigt.

§. 658. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Natrons sind: Es krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, oder unregelmäfsig sechsseitigen gestreiften Säulen, mit 2, 4 oder 6 Flächen zugespitzt; bei übereilter Krystallisation, in zarten glänzenden Spiefschen; hat einen kühlenden, bitterlich salzigen Geschmack. — Das Salz verwittert leicht an trockner Luft und läfst alles Wasser fahren, *zerfallenes schwefelsaures Natron (Natrum sulphuricum siccatum seu dilapsum)*. Es schmilzt in gelinder Hitze in seinem Krystallwasser, und läfst dieses fahren, wird wieder fest, und kommt erst in starker Rothglühhitze aufs Neue in Flufs, ohne flüchtig zu seyn oder zerlegt zu werden. — Das wasserfreie löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung, das krystallisirte unter Erkältung; 100 Theile Wasser nehmen bei 0° R. 12 Theile auf, bei 20° 100, bei 25,6° 322! Bei fernerer Erhitzung nimmt die Löslichkeit wieder ab, so, dafs bei 40° sich nur 262 Theile in 100 Wasser lösen; *Gay-Lussac* (siehe dessen weitere Anomalien bei der Krystallisation

S. 165). — Das schwefelsaure Natron kann indessen verschiedene Mengen Krystallisationswasser aufnehmen, wenn das gewöhnliche krystallisirte Glaubersalz bis zum Schmelzen erhitzt wird, oder eine sehr gesättigte Lösung desselben erkaltet. *Zitz*, *Brandes* und *Firnhaber* (im Archiv für den Apothekerverein des nördlichen Deutschlands No. 20. S. 151), *Faraday* (Magaz. f. Pharm. Bd. 14. S. 329). Mit 8 At. Wasser erhält man es aus einer gesättigten Lösung von Glaubersalz bei 6 bis 10° R. in durchsichtigen vierseitigen Säulen, mit 2 Flächen zugeschärft, härter als das gewöhnliche, leicht in Wasser undurchsichtig werdend; — wasserleeres schwefelsaures Natron bildet sich beim anhaltenden Kochen einer gesättigten Glaubersalzlösung und beim freiwilligen Verdunsten einer glaubersalzhaltigen Soole; *Thenardit*. Es krystallisirt in durchscheinenden geraden rhombischen Säulen und rhombischen Octaedern, die an feuchter Luft undurchsichtig werden (Magazin für Pharmacie Bd. 15. S. 236 und Bd. 22. S. 334).

*Prüfung auf die Reinheit des Glaubersalzes.* Es mufs farblos und neutral seyn; die wässerige Lösung darf durch ätzendes und kohlensaures Kali und schwefelsaures Silberoxyd nicht gefällt, auch durch Hydrothionsäure nicht verändert werden; mit Aetzkali abgerieben, darf sich kein Ammoniakgeruch entwickeln.

*Medicinische Anwendung.* Als Laxirmittel in Solutionen. Darf nicht mit Salzen gemischt werden, welche mit Schwefelsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden, wie Baryt-, Kalk-, Blei-, Quecksilber-Salze u. a.

*Saures (doppelt) schwefelsaures Natron* wird auf ähnliche Art wie das doppelt schwefelsaure Kali erhalten. Es krystallisirt in luftbeständigen vierseitigen Säulen. Das zweite At. Schwefelsäure läfst sich aber leichter durch Krystallisation und Erhitzen davon trennen. (Vergl. auch *Brandes* und *Firnhaber* a. a. O.) Nicht officinell. — Das wasserleere Salz kann aber zur Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure (S. 269) angewendet werden.

## *Natrium und Phosphor.*

Natrium und Phosphor verhalten sich wie Kalium und *Phosphor*, das *Phosphornatrium* ist dem Phosphorkalium (S. 372) ähnlich.

Von den Verbindungen der *unterphosphorigen* und *phosphorigen* Säure mit *Natron* ist nichts officinell.

## *Phosphorsaures Natron (Natrum phosphoricum).*

Formel: $2NaO, P_2O_5, H_2O + 24aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Phosphorsäure | = | 892,28 |
| 2 At. Natron | = | 781,79 |
| 1 At. basisches Wasser | = | 112,48 |
| 24 At. Krystallwasser | = | 2699,50 |
| 1 At. phosphorsaures Natron | = | 4486,05 |

*Synonyme.* Phosphorsaures Mineralalkali (Phosphas natricus seu Sodae, Alcali minerale phosphoratum, Sal mirabile perlatum).

Das phosphorsaure Natron kannte man schon längst als einen Bestandtheil im Harn, ohne aber seine Natur genau zu wissen; *Hellot*, *Haupt*, *Marggraf*, *Rouelle* und *Proust* beschäftigten sich mit dessen Untersuchung, bis *Klaproth* 1785 es genau analysirte. — Es findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn. Die Natur und Zusammensetzung der phosphorsauren Salze ist in der neuesten Zeit zuerst durch *Graham* ins Klare gebracht worden.

§. 659. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich das phosphorsaure Natron, indem die (nach S. 295) aus den Knochen geschiedene, noch unreine Phosphorsäure verdünnt und erhitzt, und ihr so lange einfach kohlensaures Natron (S. 395) zugesetzt wird, als noch Aufbrausen entsteht, und bis die Lösung alkalisch reagirt. Man filtrirt die Flüssigkeit, verdampft sie zum Krystallisationspunkt, bis ein Tropfen, auf ein kaltes Blech gebracht, Krystalle zeigt, und läfst sie durch Abkühlen krystallisiren. Das Salz wird an der Luft getrocknet und an einem kühlen Ort in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

*Erklärung.* Die Phosphorsäure zerlegt das kohlensaure Natron, und bildet phosphorsaures Natron. Ist noch phosphorsaurer Kalk in der Phosphorsäure gelöst, so scheidet sich dieser als unlöslich aus. Wenn das Natron etwas im Ueberschufs zugesetzt wird, so erhält man vorzüglich schöne Krystalle.

§. 660. Die *Eigenschaften* des phosphorsauren Natrons sind: Es krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, mit vier Flächen zugespitzt. Hat einen angenehm kühlend salzigen, dem Kochsalz ähnlichen Geschmack, jedoch milder; reagirt schwach alkalisch. — An warmer Luft verwittert es, jedoch etwas langsam, vollständig und verliert dabei nur einen Theil (etwa 5 At.) seines Krystallisationswassers, in stärkerer Wärme zerfliefst es in seinem Krystallisationswasser und läfst es beim anhaltenden gelinden Erhitzen, wobei es noch nicht schmilzt, vollständig fahren, ohne sich wesentlich zu verändern, das basische Wasser bleibt aber damit verbunden, denn löst man dieses *wasserleere Salz* in Wasser und läfst es krystallisiren, so erhält man die ursprüngliche Gestalt mit allen Eigenschaften wieder. (Aus der sehr concentrirten Lösung schiefst jedoch nach *Clark* anfangs ein Salz an in *geraden* rhombischen Säulen, das nur 17 At. Krystallisationswasser enthält. Das basische Wasser kann durch andere Oxyde vertreten werden, löst man das Salz im Wasser, versetzt es mit kaustischem Natron und dampft ab, so erhält man sogenanntes basisch phosphorsaures Natron, worin 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Natron ($P_2O_5$, 3 NaO) verbunden sind. Beide Salze liefern durch wechselseitige Zersetzung mit andern Metallsalzen die dem Natronsalz correspondirenden phosphorsauren Salze. Bei dieser Zersetzung ist Folgendes zu beachten. Wenn das Natronsalz $P_2O_5$, 3 NaO mit einem andern Salze z. B. mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, so entsteht $P_2O_5$, 3 AgO phosphorsaures Silberoxyd von gelber Farbe, und die Flüssigkeit ist nach der Zersetzung neutral, es zerlegt sich nämlich 1 Atom $P_2O_5$, 3 NaO mit 3 At. $N_2O_5$, AgO, es entstehen 3 At. salpetersaures Natron und 1 Atom phosphorsaures Silberoxyd. Beim gewöhnlichen phosphorsauren Natron $P_2O_5$, $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\H_2O\end{matrix}\right\}$ geht die Zersetzung auf die nämliche Weise mit 3 At. salpetersaurem Silberoxyd vor sich, da aber nur 2 At. Basis in dem Natronsalz (2 At. NaO) fähig sind, 2 At. Salpetersäure zu neutralisiren, und das dritte Atom Basis ($H_2O$) die sauren Eigenschaften des dritten Atoms Salpetersäure nicht aufhebt, so ist die Flüssigkeit nach der Zersetzung sauer, aus $P_2O_5$ + 2 NaO, $H_2O$ und 3 At. $N_2O_5$, AgO

entsteht $P_2O_5$, 3 AgO, 2 At. $N_2O_5$, NaO und $N_2O_5$, $H_2O$. Glüht man das Salz $P_2O_5$, 3NaO, so erleidet es keine Veränderung, wird aber das Salz $P_2O_5$, 2NaO. $H_2O$ geschmolzen, so wird durch die Hitze ein At. Basis ($H_2O$) ausgetrieben, und das rückbleibende Salz ist nun in pyrophosphorsaures verwandelt, man erhält beim Erkalten eine weifse, milchige, perlfarbene Masse, welche *wasserleeres pyrophosphorsaures Natron* (S. 298) ist; dieses ist feuerbeständig, seine wässerige Lösung schlägt Silbersolution *weifs* nieder; die Flüssigkeit ist nach der Zersetzung neutral, aus $P_2O_5$, 2NaO u. 2 At. $N_2O_5$, AgO entsteht $P_2O_5$, 2AgO u. 2 At. $N_2O_5$, NaO. Es krystallisirt ebenfalls in schiefen rhombischen Säulen, aber in abweichenden Winkeln und mit mehr abgeleiteten Flächen, ist neutral und luftbeständig und enthält nur 10 Atome Krystallisationswasser. Durch Kochen mit starken Säuren, Salpetersäure u. s. w., wandelt es sich wieder in gewöhnliches phosphorsaures Natron um. — Das phosphorsaure Salz löst sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser. Das pyrophosphorsaure Natron bedarf etwas mehr. — Unlöslöch in Weingeist. — Wenn saures phosphorsaures Natron $P_2O_5$, NaO, 2$H_2O$, oder saures pyrophosphorsaures Natron $P_2O_5$, NaO, $H_2O$ geglüht werden, so bleibt *metaphosphorsaures Natron* $P_2O_5$, NaO in Gestalt eines durchsichtigen Glases zurück, es ist unlöslich oder schwerlöslich in Wasser, neutral gegen Pflanzenfarben. (Ueber zwei anomale phosphorsaure Salze siehe Ann. der Pharm Bd. XII. S. 1.) Wenn zur Bereitung eines phosphorsauren Natrons die Phosphorsäure geglüht und nachher mit kohlensaurem Natron gesättigt wird, so erhält man ein Gemenge von metaphosphorsaurem mit phosphorsaurem Natron, welches nur schwierig in undeutlichen Blättchen krystallisirt. Glühen der Säure ist also durchaus zu vermeiden.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Die Krystalle müssen farblos seyn. Ihre wässerige Lösung darf mit Säuren nicht brausen und weder mit saurem phosphorsaurem Baryt (oder einem andern freie Säure haltenden Barytsalz) noch mit Silbersolution, welche freie Salpetersäure enthält, gefällt werden. Eine geringe Trübung, die beide Reagentien hervorbringen, schadet aber ihrer medicinischen Anwendung nicht.

*Medicinische Anwendung.* Innerlich als Abführungsmittel. Darf nicht mit Schwefel-, Salpeter- und Salz-Säure, kohlensaurem Kali, mit keinen erdig alkalischen, erdigen und Metall-Salzen gegeben werden.

Das *saure phosphorsaure Natron*, welches durch Uebersättigen des vorigen Salzes mit Phosphorsäure erhalten wird, und in, der Boraxsäure ähnlichen, Schuppen, nach *Mitscherlich* in zwei verschiedenen Gestalten, geraden rhombischen Säulen und Rectangulär-Octaedern und deren Abänderungen krystallisirt, sauer reagirt, und aus 1 Atom Phosphorsäure, 1 At. Natron, 2 At. basischem und 2 At. Krystall-Wasser besteht, leicht löslich ist in Wasser, aber unlöslich in Weingeist, — ist nicht officinell.

## *Natrium, Phosphor und Stickstoff.*

### *Phosphorsaures Natron-Ammoniak* (*Natrum ammoniato-phosphoricum*). Formel: $P_2O_5NaO, Am + 10aq.$

*Synonyme.* Sal microcosmicum, Sal urinae nativum, — welches sich im menschlichen Harn findet; wird vortheilhaft erhalten, indem 6 Theile phosphorsaures Natron und 1 Theil Salmiak in 2 Theilen heifsem Wasser gelöst werden; aus der erkalteten Lösung schiefst nach 24 Stunden das Doppelsalz an, welches von der Lauge getrennt und zwischen Fliefspapier getrocknet wird. — Tafelartige Krystalle, die an der Luft unter Verlust von Ammoniak verwittern, in der Glühhitze zu einer klaren Perle schmelzen. — Wird nicht als Arzneimittel gebraucht. Dient zu Versuchen vor dem Löthrohr. (Vergl. auch *Winkler* im Repert. für die Pharmacie Bd. 36. S. 100.)

## *Natrium und Arsen.*

Gegen *Arsen* verhält sich das Natrium (analog dem Kalium) wie gegen Phosphor. Es bildet sich beim Erhitzen beider unter schwacher Feuerentwickelung *Arsennatrium*, das sich wie Phosphornatrium verhält.

Eben so verhält sich das *Natron* gegen *Arsensäure*. — Es gibt auch 16- und 24-*fach gewässertes einfach arsensaures Natron*, welche Salze mit den analogen phosphorsauren isomorph sind, und sich diesen in chemischer Hinsicht höchst ähnlich verhalten. Eben so das *doppelt arsensaure Natron*. Aber alle wirken sehr giftig. — Keine dieser Verbindungen ist officinell.

## *Natrium und Kohlenstoff.*

### *Kohlensaures Natron.*

### a) *Einfach kohlensaures Natron* (*Natrum carbonicum*).

Formel: $NaO, CO_2 + 10aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |
| 10 At. Wasser | = | 1124,80 |
| 1 At. kohlensaures Natron | = | 1792,14 |

*Synonyme.* Basisch kohlensaures Natrum, mildes luftsaures Mineralalkali (Soda, Natrum subcarbonicum, Subcarbonas natricus seu Sodae, Carbonas natricus cum aqua, Alcali minerale aëratum).

Dieses Salz wurde früher oft mit Salpeter verwechselt (S. 354), seine spätere Unterscheidung vom Kali u. s. w. S. 384. — Das kohlensaure Natron findet sich an feuchten Mauern (Mauersalz), in Felsen, aus der Dammerde auswitternd, in einigen Seen (s. Bd. 2).

§. 661. Im Grofsen bereitet man das unreine kohlensaure Natron durch Einäschern mehrerer Strand- und See-Gewächse, als: Salsola Kali, Soda, sativa, Chenopodium maritimum, fruticosum, Reaumuria vermiculata, mehreren Arten von Salicornia, Mesembryanthemum, Plantago; ferner aus Meeralgen, Fucus- und Ulven-Arten u. s. w. (ein Iodhaltendes, S. 252). Die getrockneten Kräuter werden in Gruben verbrannt; die glühende Asche wird weich und backt zusammen. Sie kommt als *rohe Soda* (*Soda cruda*) in den Handel. Für die beste wird die spanische, und unter diesen die *alicant-*

*tische* (*Soda hispanica, alicantina*), auch *Barille* genannt, gehalten; ihr steht die französische nach, am unreinsten ist die aus Fucus- und Ulven-Arten bereitete, welche *Varech-Soda* und *Kelp* heifst (ihr *Iodgehalt* gibt ihr aber jetzt höheren Werth).

Aus Glaubersalz erhält man rohe Soda durch Glühen desselben mit Kohle und Kreide. Am gebräuchlichsten ist diese, von *Leblanc* entdeckte Methode. Man mengt etwa 20 Theile wasserleeres Glaubersalz (S. 391) mit 21 Theilen Kreide und 10 Theilen Kohle aufs innigste, und erhitzt das Gemenge nach und nach bis zum Schmelzen, zuletzt unter fleifsigem Umrühren, bis eine gleichförmige, beim Erkalten feinkörnige, Masse entstanden ist.

*Erklärung.* Das Natron ist in den Meergewächsen zum Theil an organische Säuren gebunden, welche beim Verbrennen zerstört werden, die dabei erzeugt werdende Kohlensäure tritt an das Natron. — Wenn schwefelsaures Natron mit Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht wird, so entsteht Schwefelnatrium (S. 390). Das gebildete Schwefelnatrium wirkt aber wieder zerlegend auf den kohlensauren Kalk, das Natrium zieht den Sauerstoff des Kalks an und verbindet sich gleichzeitig mit der Kohlensäure, der Schwefel tritt an das Calcium zu Schwefelcalcium. Die Kohle zerlegt auch den überschüssigen kohlensauren Kalk, es entwickelt sich Kohlenoxyd (S. 314) und Kohlenwasserstoff von der Pflanzenkohle, und Aetzkalk bleibt. Die geschmolzene Masse ist demnach ein Gemenge von kohlensaurem Natron, Schwefelcalcium und Aetzkalk. Die Verbindung von Schwefelcalcium mit Aetzkalk ist in kaltem Wasser unlöslich, sie bleibt zurück, wenn die rohe Soda mit Wasser ausgelaugt wird, aus der Lauge erhält man durch Krystallisation die Soda depurata. (Ueber künstliche Sodabereitung s. auch *Dumas* angewandte Chemie Bd. 2. S. 487.)

Die Soda hat ein graues Ansehen. Sie mufs an der Luft trocken bleiben. Ihre Güte besteht in ihrem Gehalt an kohlensaurem Natron, worauf sie, ähnlich wie die Pottasche, geprüft wird.

Das einfach kohlensaure Natron wird aus der rohen Soda in den Officinen nie bereitet; es kommt im Handel krystallisirt, meistens verunreinigt mit schwefelsaurem Natron und Kochsalz vor und wird gewonnen im Grofsen aus der Soda auf ähnliche Art, wie aus der Pottasche das kohlensaure Kali, doch erfordert die *gepulverte* Soda ein wiederholtes Auslaugen mit Wasser, um alles kohlensaure Natron zu lösen. Die Lösung wird verdampft, es schiefsen die fremden Salze zuerst an. Wenn bei fernerem Verdampfen nur schwierig ein Salzhäutchen entsteht, so stellt man die Lösung in die Kälte, wo denn das kohlensaure Natron anschiefst (welches durch nochmaliges Lösen und Krystallisiren zu reinigen ist). Aus der nicht krystallisirbaren Mutterlauge läfst sich von mancher Soda *Iod* darstellen. Aus künstlicher Soda (nach *Leblanc*) erhält man aber das reine Salz durch Behandeln derselben mit *kaltem* Wasser. Zum pharmaceutischen Gebrauch hinreichend rein erhält man es durch Glühen des im Handel vorkommenden doppelt kohlensauren Natrons, welches nur Spuren fremder Salze enthält. — *Chemisch rein* erhält man dieses Salz, wenn gewöhnliches käufliches kohlensaures Natron bis zur Sättigung in kochendem Wasser gelöst schnell unter Umrühren erkal-

tet, und der aus kleinen Krystallen bestehende Brei auf einem Trichter so lange mit kleinen Portionen kaltem Wasser gewaschen wird, bis die ablaufende Flüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure neutralisirt ist, weder mit salpetersaurem Silberoxyd, noch durch ein Barytsalz getrübt wird.

Man kann es auch im Kleinen durch Zerlegung des schwefelsauren Natrons oder Kochsalzes mit einfach kohlensaurem Kali, oder durch Zerlegung von Glaubersalz mit kohlensaurem Baryt, oder von Kochsalzlösung mit Bleiglätte, oder von kohlensaurem Kali mit Glaubersalz bereiten, alle diese Methoden werden nicht mehr angewandt.

§. 662. Die *Eigenschaften* des einfach kohlensauren Natrons sind: Es krystallisirt in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen. Die Krystalle schmekken kühlend, schwach alkalisch; es reagirt alkalisch; ist nicht ätzend. — An der Luft verwittert es sehr leicht; in gelinder Hitze schmilzt es in seinem Krystallisationswasser, welches es nach und nach fahren läfst, und es bleibt *wasserleeres* oder *zerfallenes einfach kohlensaures Natron* zurück. — Die Kochhitze des Wassers ist ebenfalls hinreichend, es völlig zu entwässern (*Buchner's* Repertorium Bd. 31. S. 4. und Magaz. für Pharmacie Bd. 33. S. 13 ff.). Dieses Salz ist feuerbeständig (verliert die Kohlensäure nicht durch Erhitzen), schmilzt in der Rothglühhitze, schmeckt stärker alkalisch als das krystallisirte, doch weniger als einfach kohlensaures Kali. — Das wasseleere Salz löst sich unter Erwärmung in 5,2 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, das krystallisirte erfordert nur 2 Theile bei gewöhnlicher Temperatur, wobei Erkältung eintritt, seine Löslichkeit nimmt mit der Temperaturerhöhung aufserordentlich zu, so dafs es beim Kochpunkt gar kein Wasser bedarf, sondern schon in seinem Krystallwasser fliefst. — In Weingeist ist es unlöslich. Das einfach kohlensaure Natron kann, wie das einfach schwefelsaure, verschiedene Mengen Krystallisationswasser aufnehmen, wenn das 10 At. Wasser haltende in seinem Krystallisationswasser geschmolzen und langsam erkältet wird, oder eine sehr gesättigte Lösung desselben langsam erkaltet. Man erhält im ersten Fall vierseitige Tafeln, die 1 At. Wasser enthalten, im zweiten rectanguläre Säulen, die 8 Atome Wasser enthalten. Diese Salze verwittern etwas langsamer an der Luft.

Auf seine *Reinheit* prüft man das kohlensaure Natron nach denen beim kohlensauren Kali angezeigten Regeln. Metallgehalt, z. B. Blei, gäbe die Hydrothionsäure zu erkennen; Hydrothionsäure gäbe sich durch den Geruch zu erkennen, wenn es mit starken Säuren übergossen wird, desgleichen Bleisolution (S. 280) oder Silber, welches sich in der Lösung schwärzen würde. Enthält es hyposchweflige Säure, so wird die Lösung beim Uebergiefsen mit Salzsäure sich nach und nach milchig trüben, Schwefel absetzen, und den Geruch nach schwefliger Säure verbreiten. Silbersolution bildet damit einen weifsen, sich schnell (selbst bei Ausschlufs des Lichts) schwärzenden Niederschlag.

*Anwendung.* Als Arzneimittel wird es bei uns für sich wenig gebraucht; besonders aber als Brausepulver mit Weinsäure (man hat dabei die bei Kali angezeigten Cautelen zu beobachten). — In der Pharmacie dient es zur Darstellung mehrerer Präparate.

### b) *Doppelt kohlensaures Natron (Natrum bi-carbonicum).*

Formel: $NaO, 2CO_2 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 2 At. Kohlensäure | = | 552,87 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. doppelt kohlensaures Natron | = | 1056,25 |

*Synonyme.* Neutrales oder säuerliches kohlensaures Natron (Natrum carbonicum perfecte saturatum seu acidulum, Bicarbonas natricus seu Sodae cum aqua).

Dieses Salz wurde von *Rose* entdeckt.

§. 663. Am einfachsten erhält man das doppelt kohlensaure Natron nach *Berzelius*, indem man 1 Th. krystallisirtes (10fach gewässertes) einfach kohlensaures Natron mit 3 Th. ganz wasserleerem (s. o.) innig gemengt und, in einem schicklichen Gefäfse verbreitet, so lange kohlensaures Gas zuleitet, als dieses noch absorbirt wird. Das Salz wird mit kleinen Quantitäten reinen Wassers auf einem Trichter gewaschen, um das noch vorhandene einfach kohlensaure Natron und andere fremde Salze zu entfernen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in meistens kleinen vierseitigen Tafeln; gewöhnlich erhält man es in undeutlichen Krystallen, die zusammenhängende weifse Rinden bilden, oder als ein weifses Pulver. Schmeckt und reagirt nicht alkalisch. — An trockener Luft bleibt es unverändert, an feuchter Luft verwittert es aber langsam, es zieht Wasser an, und ein Theil Kohlensäure entweicht; *Schindler*. Beim Glühen entweicht 1 At. Kohlensäure und das Wasser. — Es ist in 13 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Die Lösung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, selbst bei Luftzutritt; beim Erhitzen derselben entweicht aber ½ At. Kohlensäure und es bleibt ein mittleres Salz aus 2 At. Natron und 3 At. Kohlensäure bestehend (*anderthalb kohlensaures Natron*) zurück, das man jedoch nicht durch Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten kann. — Es findet sich indessen dieses Salz natürlich als *Natron*, *Trona* und *Urao* in durchscheinenden krystallinischen Massen von alkalischem Geschmack, an der Luft nicht verwitternd; aus 2 At. Natron, 3 At. Kohlensäure und 2 Atomen Wasser bestehend (vergl. auch Mag. f. Pharm. Bd. 12. S. 113. u. Bd. 18. S. 132). — Uebergiefst man das doppelt kohlensaure Natron mit wenig (etwa 3—4 Th.) Wasser, so entwickelt das ungelöste Salz an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur immer Kohlensäure, bis es gelöst ist, und beim freiwilligen Verdampfen der Lösung schiefst einfach kohlensaures Natron an; *Schindler*.

Die *Prüfung auf seine Reinheit* ist der beim Kali angegebenen gleich. Verwittert es leicht an der Luft, schmeckt und reagirt es alkalisch, schlägt es Sublimatlösung nicht weifs, sondern braunroth nieder, und ist es in Wasser leichter löslich als angegeben wurde, so ist es mit einfach oder anderthalb kohlensaurem Natron vermengt, oder besteht ganz daraus.

Das doppelt kohlensaure Natron wird in der Medicin wie das doppelt kohlensaure Kali angewendet. — Vorzüglich benutzt man es zur Bereitung künstlicher kohlensaurer Mineralwässer. — Nach *Döbereiner* (*dessen* pharmaceutische Chemie S. 285) verfertigt man sogenanntes *Sodawasser* der Engländer oder *Selterswasser* auf folgende Art: 90 Gran doppelt kohlensaures Natron werden in 48 Unzen Brunnenwasser gelöst, die Lösung in eine starke Flasche, welche davon angefüllt wird, gegeben, und so viel reine *geruchlose* Salzsäure (S. 243) zugesetzt, dafs davon 80 Gran doppelt kohlensaures Natron zersetzt werden. Das sogleich wohl zu verschliefsende Gefäfs wird an einem kühlen Ort aufbewahrt. — Oder nach *Murray* (ebendas. S. 286) wird in eine mit 3 Pfund Wasser angefüllte Flasche 70 bis 75 Gran rauchende Salzsäure mittelst einer Röhre auf den Boden geleitet, hierauf 6 Gran kohlensaurer Kalk, und wenn dieser aufgelöst ist, 10 Gran kohlensaure Magnesia zugesetzt, endlich 54 Gran doppelt kohlensaures Natron, die Flasche sogleich verstopft, geschüttelt und aufbewahrt. Nach *Döbereiner's* neuester Angabe (*dessen* Microchemie II. Th.) soll man zu 1000 Kubikzoll Wasser so viel geruchlose Salzsäure giefsen, dafs sie 403 Gran Gas entspricht, also (nach S. 243) 3325 Gran von 1,06 spec. Gewicht. Darin werden 39,7 Gran kohlensaure Magnesia, 95 Gran kohlensaurer Kalk und 1440 Gran doppelt kohlensaures Natron durch Umschütteln in einer verschlossenen Flasche aufgelöst. — Dr. *Fierlinger* in Wien bereitet nach *Gehlen* (Repert. f. d. Pharmac. Bd. 1. S. 280 ff.) mehrere künstliche Mineralwässer, indem er (durch Gährung bereitetes) kohlensaures Gas in Flaschen leitet, diese in Wasser, worin die erforderliche Menge kohlensaures Natron und andere durch die Analyse zu bestimmende Salze gelöst sind, umstülpt, das Gas an kühlen Orten einsaugen läfst (S. 317), hierauf den gefüllten Flaschen die erforderliche Menge Säure zusetzt, und sie sogleich verschliefst. Auf diese Art lassen sich alle kohlensaure Mineralwässer, deren Bestandtheile bekannt sind, darstellen. — Gegenwärtig macht die Anstalt des Dr. *Struve* in Dresden, Berlin, Hamburg, England u. s. w. zur Bereitung künstlicher Mineralwässer grosses Aufsehen. — Ueber die Bereitung von *Brausepulver*, sogenanntem *Sedlitz Powder*, siehe bei Weinsteinsäure. — Durch Glühen des *reinen* doppelt kohlensauren Natrons erhält man leicht chemisch reines einfach kohlensaures.

## *Natrium und Boron.*

### *Saures boraxsaures Natron (Natrum boracicum).*

Formel: $NaO, 2BO_3 + 10aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Natron | = | 390,90 |
| 2 At. Boraxsäure | = | 872,40 |
| 10 At. Wasser | = | 1124,80 |
| 1 At. saures boraxsaures Natron | = | 2388,10 |

*Synonyme.* Borax, raffinirter Borax (bi-Boras natricus cum aqua, Boras Sodae, Borax raffinata, veneta), Chrysocolla des Plinius (?).

Der Borax war den Alten schon bekannt; sie benutzten ihn zum Löthen des Goldes u. s. w. Er findet sich natürlich als *Tinkal*, *Pounxa*, *roher Borax*.

§. 664. Der Tinkal kommt in zusammengesinterten krystallinischen Massen oder Krystallen von weifsgrauer, in's Gelbe und Grüne ziehender Farbe vor, hat Wachsglanz. — Er wird in Europa (ehedem vorzüglich in Venedig) in Fa-

briken raffinirt. Zu dem Ende wird er mit Zusatz von wenig (1/400) Kalk mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen, bis das Wasser hell abläuft, dann in heifsem Wasser gelöst, etwas (etwa 2 pCt.) Chlorcalcium zugesetzt, und die filtrirte Lösung langsam erkalten lassen u. s. w. Oder man wäscht ihn gepulvert mit sehr verdünnter Natronlösung, versetzt dann die kochende Lösung mit 12 pCt. kohlensaurem Natron, filtrirt und läfst langsam krystallisiren. (Durch diese Behandlung werden die fremden fettigen, dem Tinkal anhängenden Theile saponificirt und entfernt.) Auch bereitet man jetzt besonders in Frankreich Borax, indem natürlich vorkommende Boraxsäure (S. 332 und Bd. 2) mit kohlensaurem Natron vermischt, das erhaltene boraxsaure Natron gereinigt und krystallisirt wird. (Ueber Borax-Raffinerie vergl. auch *Dumas* angewandte Chemie Bd. 2. S. 333 ff.)

§. 665. Das reine saure boraxsaure Natron hat folgende *Eigenschaften*: Es krystallisirt in ansehnlichen, farblosdurchsichtigen, schiefen rhombischen und unregelmäfsig 6- und 8-seitigen Säulen, meistens mit 3 auch 4 Flächen zugespitzt. Im Handel kommt der Borax gewöhnlich in unregelmäfsigen Bruchstücken von 1—2″ Länge und ½—1″ Dicke vor. Das spec. Gewicht ist 1,75; schmeckt schwach salzig, süfslich, etwas kühlend alkalisch, reagirt schwach alkalisch. — An der Luft verwittert es sehr langsam oberflächlich (beschlägt); in der Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser, bläht sich auf, es bleibt eine weifse, lockere, schwammige Masse, *gebrannter Borax* (*Borax usta*). Wird diese noch stärker erhitzt, so fliefst sie zu einem durchsichtigen Glas, *Boraxglas*, welches *wasserleerer Borax* ist. An der Luft wird das Glas nach und nach undurchsichtig. — Der krystallisirte Borax löst sich in 12 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser. — Nach *Payen* und *Buran* erhält man *octaedrischen Borax*, wenn eine kochende wässerige Boraxlösung von 1,246 spec. Gew. bis auf 64—45° R. erkaltet, wo derselbe anschiefst. Dieser Borax krystallisirt in farblosdurchsichtigen regelmäfsigen Octaedern, ist schwerer und härter als gewöhnlicher Borax, an trockener Luft unveränderlich, an feuchter Luft, so wie in Wasser, wird er trübe. Besteht aus 2 Atomen Boraxsäure, 1 At. Natron und 5 At. Krystallwasser. — Bei weiterem Erkalten krystallisirt gewöhnlicher Borax.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Borax mufs weifs, nicht gelb oder bräunlich gefärbt seyn, auf Kohlen geworfen darf er nicht knistern, seine Lösung darf durch kohlensaures Kali oder Natron nicht getrübt werden. Eben so darf eine, freie Säure haltende, Lösung von salpetersaurem Baryt denselben nicht fällen. Alaun und Steinsalz, mit denen er verfälscht werden soll, geben sich auch aufserdem durch den Geschmack zu erkennen. Ersterer schmeckt zusammenziehend, säuerlich süfslich und röthet Lakmus; letzteres schmeckt stark salzig, während der Borax nur sehr schwach fade süfslich salzig schmeckt, und alkalisch reagirt. (Ueber ein unter dem Namen Borax vorgekommenes Salz, welches schwefelsaures Kali war, s. Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 228.)

*Anwendung.* Der Borax wird äufserlich und innerlich als Arzneimittel angewendet. Häufig in Verbindung mit Zucker oder Honigsaft, worin er

sich weit beträchtlicher als in Wasser löst. Mit arabischem Gummischleim gibt er eine beinahe feste, gallertartige, einem dicken Schleim von Tragant ähnliche Masse. Er darf nicht mit Kalk-, Baryt- und den meisten Metallsalzen gegeben werden. — Man benutzt ihn ferner als Flufsmittel beim Schmelzen, Löthen der Metalle, bei Löthrohrversuchen u. s. w. — *Payen* zieht den octaedrischen dem gewöhnlichen Borax zum Löthen vor, weil er in der Hitze nicht splittert und weniger anschwillt (Magazin für Pharmac. Bd. 22. S. 26).

Beim Erhitzen von gleichen Atomen Borax und kohlensaurem Natron erhält man *neutrales boraxsaures Natron*, Na O, $BO_3$. Die aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 8 At. Wasser. *Berz.*

## *Natrium und Silicium* (und *zum Theil Kalium*).

§. 666. Natron verhält sich gegen Kieselerde wie Kali. Man erhält das *Natronglas* durch Zusammenbringen von Kieselerde (Quarz, Sand u. s. w.) mit kohlensaurem Natron oder schwefelsaurem Natron und Kohle. (Die Aetiologie ist wie beim Kaliglas S. 379). Das Natronglas (so wie das Kaliglas S. 379) enthalten aber in der Regel mehr oder weniger Kalk, zum Theil auch Bleioxyd (Flintglas), Alaunerde, Eisen u. s. w. — Das Natronglas ist aber härter als Kaliglas; meistens bläulich. Das meiste weifse Glas, Fensterglas, Spiegelglas u. s. w., ist natronhaltig. Man kann auch auf ähnliche Weise, wie mit Kali, mit Natron ein *Wasserglas* bereiten, was noch vortheilhafter als das kalihaltige seyn soll (a. a. O.). *Döbereiner* setzt es aus 1 At. kohlensaurem Kali, 1 At. kohlensaurem Natron und 12 At. Kieselerde zusammen. Man kann das Gemenge über einer starken Weingeistflamme zusammenschmelzen. Dieses Glas ritzt Fensterglas, löst sich gepulvert in kochendem Wasser; die Lösung ist dünnflüssig und gerinnt nicht, dringt leichter in die Fugen des Holzes, welches, damit überzogen, nach dem Trocknen wie gefirnifst erscheint. — Von der Glasbereitung im Grossen. — *Reaumursches* Porcellan. — Beinglas. — (Vergl. auch *Dumas* angewandte Chemie, Bd. 2. S. 579).

In der Pharmacie nannte man sonst noch viele durchsichtige, feste, spröde Körper Gläser, wie Spiefsglanzglas u. s. w.

## *Natrium, Silicium und Fluor.*

*Fluorsilicium-Natrium* (*flufskieselsaures Natron*) wird auf gleiche Weise wie Fluorsilicium-Kalium (S. 380) erhalten. — Seine *Eigenschaften* sind dieser Verbindung fast gleich. — Wird auch zur Darstellung von Silicium (S. 335) angewendet; desgleichen zur Darstellung des chlorsauren Natrons (S. 338).

## *Natrium, Alumium und Schwefel.*

*Natronalaun* wird erhalten, wenn schwefelsaure Alaunerde mit schwefelsaurem Natron vermischt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. — Krystallisirt ebenfalls in Octaedern, verhält sich auch sonst dem Kali- und Ammoniak-Alaun ähnlich, nur verwittert er leichter an der Luft vollständig und ist weit löslicher in kaltem Wasser; er bedarf kaum etwas mehr als 2 Theile, *Zellner.* Kann, wie die andern Alaunarten, in der Medicin und Färberei benutzt werden.

Der *künstliche Ultramarin*, von *C. Ch. Gmelin* und *Guimet* entdeckt, gehört auch hierher. Man erhält ihn nach *Gmelin*, indem Kieselsäurehydrat, = 72 Theilen wasserleerer, in hinreichend Aetznatronlauge aufgelöst, der gesättigten Auflösung Alaunerdehydrat, = 70 wasserfreiem, zugesetzt und alles verdampft wird, bis es ein noch *stark feuchtes* Pulver ist; setzt dann etwas Schwefelblumen zu und versetzt das Ganze mit einem Gemenge von gleichen Theilen Schwefel und trockenem einfach kohlensaurem Natron, dem Gewichte nach eben so viel als das *trockene* Pulver beträgt, stampft das Ganze in einen damit auzufüllenden Thontiegel fest ein, verschliefst ihn wohl mit einem Deckel, bringt ihn *möglichst schnell* zum Glühen und unterhält 2 Stunden lang starke Rothglühhitze. Die grünlich-gelbe Masse wird nun bei etwas gehemmtem Luftzutritt (in *sehr porösen* oder geborstenen Tiegeln, flachen Schälchen mit ungleichen Rändern, die mit Deckeln leicht bedeckt werden, lose bedeckten irdenen Röhren u. s. w.) geglüht, bis sie blau erscheint. Auch bringt man das Schwefelnatrium in glühenden Flufs und wirft das feuchte Pulver in kleinen Portionen in den Tiegel, worauf noch 1 Stunde *mäfsige* Rothglühhitze gegeben wird (die Hitze darf, um die blaue Farbe erscheinen zu machen, *ja nicht zu stark seyn*, sonst wird sie zerstört, ebenso ist Luftzutritt zu ihrer Erzeugung nothwendig). Die erkaltete Masse wird in Wasser gegossen und ausgelaugt, der etwa überschüssig vorhandene Schwefel durch vorsichtiges Erhitzen entfernt. Bei ungleicher Färbung lassen sich die feurigen Theile von den blässeren durch Schlämmen trennen (Naturwissenschaftliche Abhandlungen von einer Gesellschaft in Würtemberg, Bd. 2. S. 191, und Mag. f. Pharmac. Bd. 24. S. 327). Nach *Robiquet* erhält man den Ultramarin durch Schmelzen von 2 Theilen feingepulvertem Kaolin mit 1 Theil Natronschwefelleber und Auslaugen der Masse. — Ueber den natürlichen Ultramarin aus Lasurstein s. Bd. 2.

## *Lithium.* Symb. L.

Atomgew. = 80,33.

So wird die, von *Brande* durch Elektricität unvollkommen dargestellte (dem Natrium [S. 382] ähnliche?), metallische Basis eines im Jahr 1817 von *Arfwedson* entdeckten Alkali's — *Lithon* (*Lithion*, *Steinalkali*) — genannt. Dieses Alkali findet man bis jetzt nur sparsam im Mineralreich, namentlich im Petalith, Spodumen, Amblygonith, Lepidolith und Apyrith. — *Berzelius* fand es kürzlich im Mineralwasser zu Carlsbad, und seitdem wurde es in mehreren Mineralwässern gefunden. Seine Gegenwart in den Mineralien gibt sich durch die rothe Flamme vor dem Löthrohr zu erkennen, besonders wenn sie nach *Turner* mit einem Gemenge von Flufsspath und doppelt schwefelsaurem Kali erhitzt werden. In den Mineralwässern zu Carlsbad u. s. w. entdeckte es *Berzelius*, als er das von den erdigen und erdigalkalischen Theilen befreite Wasser mit Phosphorsäure und etwas kohlensaurem Natron versetzte, und abdampfte, es schied sich phosphorsaures Natron-Lithon als ein schwerlösliches weifses Pulver aus. (Ueber die Ausscheidung dieses Alkali's aus seinen Mineralien s. *Berzelius* Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl., Bd. II. S. 323 und *L. Gmelin's* Handbuch der Chemie, 3te Auflage, S. 598; ferner *Quesneville* im Mag. für Pharmacie, Bd. 26. S. 65.) — Es macht den Uebergang von den reinen zu den erdigen Alkalien aus. Seine *Eigenschaften* sind: Es ist im geschmolzenen Zustande (als *Hydrat*) eine weifse durchsichtige Masse, leicht schmelzbar, nicht flüchtig, schmeckt und reagirt stark alkalisch, ätzend (greift Platintiegel stark an). Das Hydrat besteht aus gleichen At. Lithon und Wasser. — Es zerfliefst nicht an der Luft, löst sich in Wasser, doch weniger leicht als das Kali und Natron; bildet mit Säuren die *Lithonsalze*. Diese sind farblos, alle in Wasser löslich; kohlensaures und phosphorsaures Lithon sind aber schwerlöslich, daher geben die löslichen concentrirten Verbindungen mit diesen Salzen Niederschläge. Weinsäure und Platinauflösungen geben damit keine so schwerlösliche Verbindungen wie mit den Kalisalzen.

ihre weingeistige Lösung brennt, angezündet, mit Purpurflamme. Sie sind (wie die Kali- und Natron-Salze) feuerbeständig, wenn die Säure nicht zerstört wird. *Schwefelsaures Lithion* erhält man nach *Fuchs* durch Glühen von 7 Theilen geschlämmtem Lepidolith mit 2 Theilen entwässertem Eisenvitriol, bis zum Weichwerden. Nach dem Auslaugen enthält die Auflösung schwefelsaures Lithion und etwas Thonerde, Eisen und Mangan; durch Fällung der Auflösung mit Schwefelammonium entfernt man alle fremden Metalloxyde, dampft ab und glüht, wo schwefelsaures Lithion rein zurückbleibt. — Bis jetzt ist nichts davon officinell; aber da das Lithion einen Bestandtheil mancher Mineralwässer ausmacht, so ist es jetzt schon Gegenstand der Pharmacie.

## B) *Metalle der erdigen Alkalien.*

### *III. Barium.* Symb. Ba.

Atomgew. = 856,88.

*Synonyme.* Plutonium.

Das Metall des Baryts wurde 1808 von *Davy* reducirt. — Es findet sich als Oxyd in Verbindung mit Schwefel- und Kohlensäure.

§. 667. *Davy* erhielt das Barium, indem er befeuchtetes Baryt-Hydrat zwischen die Pole einer starken Voltaischen Säule brachte und den —Pol mit einem Quecksilberkügelchen verband. Das erhaltene Amalgam wurde in einer verschlossenen Röhre geglüht, und so das Quecksilber verjagt. Auch, indem man Kaliumdämpfe über gluhenden Baryt leitet, erhält man Barium (im unreinen Zustande). *Clark* reducirte den Baryt mit dem S. 201 beschriebenen Knallgasgebläse, das überschüssigen Wasserstoff enthielt. — Die *Eigenschaften* des Bariums sind nach *Davy*: Ein silberweifses glänzendes Metall, schwerer als Vitriolöl (nach *Clark* von 4 spec. Gewicht), dehnbar, schmilzt in der Rothglühhitze und verflüchtigt sich in noch stärkerer. — Als Amalgam erhält man es auch, wenn ein Amalgam von Natrium in eine Auflösung von Chlorbarium gelegt wird.

#### *Barium und Sauerstoff.*

*Baryt (Baryta).* Formel: BaO.

| | |
|---|---|
| 1 At. Barium | = 856,88 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Baryt | = 956,88 |

*Synonyme.* Bariumoxyd, Schwererde, Baryterde (Barium oxydatum, Oxydum baryticum, Terra ponderosa).

Der Baryt wurde 1774 von *Scheele* entdeckt.

§. 668. Das Barium überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft mit einer Rinde von Baryt; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Baryt. In Wasser geworfen braust es unter Wasserstoffgas-Entwickelung heftig auf und bildet Barytwasser.

Man erhält den reinen Baryt 1) durch Glühen des salpetersauren Baryts. Der salpetersaure Baryt wird in einem Tiegel anfangs gelinde erhitzt, wobei er schmilzt, nach und nach wird das Feuer verstärkt, bis er zuletzt bei starker Hellrothglühhitze kein Sauerstoffgas und Stickoxydgas mehr entwickelt (wird nicht stark genug geglüht, so bleibt salpetrigsaurer Baryt oder eine Verbindung von Stickoxyd oder Stickoxydul mit Baryt). 2) Kohlensaurer Baryt wird mit $^1/_{10}$ Kohle (Kienrufs) gemengt, und stark geglüht. Man knete das innige Gemenge von kohlensaurem Baryt und Kohle mit etwas Tragantschleim zu einer steifen Masse an, lege es in einen mit Kohlenpulver gefütterten wohlbedeckten Tiegel, oder in eine irdene Retorte, und gebe $^3/_4$ bis 1 Stunde lang nach und nach bis zum Weifsglühen verstärktes Feuer.

*Erklärung.* Beim Erhitzen des salpetersauren Baryts wird die Säure zerlegt; sie entweicht als Sauerstoff- und Stickoxydgas, und reiner Baryt bleibt. — Beim Erhitzen von kohlensaurem Baryt mit Kohle entzieht die zugesetzte Kohle der Kohlensäure 1 Atom Sauerstoff, es entsteht Kohlenoxydgas, welches entweicht, und ätzender Baryt bleibt (mit etwas Kohle [vielleicht wohl auch mit etwas Barium?] gemengt, s. auch S. 314).

§. 669. Die *Eigenschaften* des Baryts sind: Es ist eine grauweifse, harte blasige, leicht zerreibliche Masse von 4,00 spec. Gew., nur in stärkster Weifsglühhitze (vor dem Knallgasgebläse und im Focus des Brennspiegels) schmelzbar, dabei dunkelgrau werdend. Schmeckt sehr ätzend alkalisch, reagirt stark alkalisch, zerstört schnell thierische Stoffe, doch minder energisch als die abgehandelten reinen fixen Alkalien. Wirkt giftig (Gegengift: Schwefelsäure und schwefelsaure Salze).

### *Baryt und Wasser.*

*Baryt-Hydrat (Hydras baryticus).* Formel: $BaO + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. Baryt-Hydrat | = | 1069,36 |
| 9 At. Wasser | = | 1012,32 |
| 1 At. krystallisirtes Baryt-Hydrat | = | 2081,68 |

§. 670. Der Baryt hat grofse Affinität zum Wasser, er zieht es begierig aus der Luft an, ist aber nicht zerfliefslich. Mit gleichem Atom Wasser verbindet er sich unter heftiger, oft bis zum Glühen gehender Erhitzung zu *Baryt-Hydrat.* Dieses wird auch durch Erhitzen des krystallisirten Baryt-Hydrats (siehe unten) erhalten. Ein weifses, sehr ätzendes Pulver, schmilzt in schwacher Rothglühhitze zu einer weifsen Masse von krystallinischem Gefüge; feuerbeständig, läfst das Wasser durch Glühen nicht fahren. — Es zieht, so wie der reine Baryt, mit Begierde Kohlensäure an, mufs daher in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden.

Das Baryt-Hydrat löst sich in 20 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser. Man erhält die wässerige Lösung durch Digestion des reinen (auch kohlenhaltigen) Baryts oder Barythydrats in verschlossenen Gefäfsen. Desglei-

chen nach *Vogel* durch Zerlegung des Schwefelbariums (S. 410) mit Kupferoxyd oder Kalihydrat. Zu einer kochenden concentrirten Lösung des Schwefelbariums setzt man den vierten Theil ihres Gewichtes concentrirte Kalilauge, wo beim Erkalten Barythydrat herauskrystallisirt, was man durch neue Krystallisationen reinigt, oder man setzt der Schwefelbariumlösung so lange Kupferoxyd (gepulverten Kupferhammerschlag) hinzu, bis eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit Bleisolution sich nicht mehr färbt (den etwaigen Kupfergehalt entfernt man durch vorsichtig zugesetzte Hydrothionsäure). — Auch durch Zerlegung des in Wasser gelösten Schwefelbariums mit Braunstein, erhält man mit Leichtigkeit wässerigen Aetzbaryt. Man erhitzt die Schwefelbariumlösung mit hinreichend feingepulvertem Braunstein, bis Reagentien (s. o.) keine Hydrothionsäure in der Flüssigkeit mehr anzeigen, und filtrirt; hierbei erzeugt sich viel unterschwefligsaurer Baryt. Die Flüssigkeiten werden rasch filtrirt. Aus der heifsen concentrirten Lösung schiefsen beim Erkalten farblos-durchsichtige Krystalle — *Baryt-Hydrat mit Krystallwasser* — in vierseitigen und gedrückten sechsseitigen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, an. — Die kalte wässerige gesättigte Lösung des Baryts heifst *Barytwasser* (*aqua Barytae*, Baryta pura liquida).

*Erklärung.* Kommt Kupferoxyd oder Kaliumoxyd mit Schwefelbarium zusammen, so entsteht Schwefelkupfer, schwerlöslicher unterschwefligsaurer Baryt und Bariumoxyd, aus Ba S und Cu O entsteht Cu S und Ba O, dasselbe bei Anwendung von Kaliumoxyd, wo Schwefelkalium gelöst bleibt.

§. 671. Die *Eigenschaften* des Barytwassers sind: Es ist wasserhell, hat einen schrumpfend alkalischen Geschmack, reagirt stark alkalisch. — An der Luft setzt es schnell Häute von kohlensaurem Baryt ab, und läfst nach und nach allen Baryt als kohlensauren fallen. Daher es wohlverschlossen aufbewahrt werden mufs.

Seine *Güte* und *Reinheit* erhellt aus den angeführten Eigenschaften, Schwefelsäure mufs alles daraus fällen.

Es wird als Reagens auf Schwefelsäure und Kohlensäure, mit denen es unlösliche, weifse Niederschläge hervorbringt, angewendet (siehe diese Säuren und deren Salze S. 274 und 318).

In Alkohol ist der Baryt ebenfalls etwas löslich.

§. 672. Mit Säuren bildet der Baryt die *Barytsalze*. Diese sind farblos, häufig in Wasser unlöslich, die unlöslichen sind, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, in Salz- und Salpetersäure auflöslich. Alle Barytsalze geben im gelösten Zustande (so wie Barytwasser) mit Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze einen weifsen, in Säuren unauflöslichen Niederschlag (selbst die Lösung von schwefelsaurem Strontian trüben sie). Die wässerigen Lösungen neutraler Barytsalze werden auch durch phosphorsaure, kohlensaure, klee- und bernstein-saure Salze gefällt, diese Niederschläge sind aber in Salz- und Salpetersäure löslich (s. o.). In der Hitze sind sie, wenn die Säure nicht zerstörbar ist, feuerbeständig. Sie wirken, bis auf den schwefelsauren Baryt, giftig.

Der Baryt verbindet sich mit noch mehr Sauerstoff zu *Bariumhyperoxyd*, $BaO_2$. Man erhält dasselbe nach *Thenard*, indem man eine Porcellanröhre mit, in etwa nufsgrofse Stücke zerschlagenem reinem Aetzbaryt (S. 404) füllt, zum schwachen Glühen erhitzt, und so lange reines Sauerstoffgas zuleitet, als dieses absorbirt wird. Sehr leicht erhält man es als Hydrat, indem man Baryt in einem Platintiegel bis zum kaum merkbaren Glühen erhitzt und nach und nach in kleinen Portionen chlorsaures Kali darauf streut, wo sich unter Erglühen Bariumhyperoxyd bildet, und hernach mit Wasser auswäscht. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist eine etwas dunkler graue Masse als der Baryt, an sich geschmacklos und nicht ätzend, läfst nur in sehr starker Glühhitze einen Theil Sauerstoff fahren und wird wieder zu Baryt. — *Bestandtheile:* 1 At. Barium und 2 At. Sauerstoff. In Wasser vertheilt es sich, mit schwacher Erwärmung, zu *Bariumhyperoxydhydrat*. Sehr verdünnte wässerige Säuren (Salzsäure u. s. w.) lösen es auf, ohne Sauerstoff zu entwickeln; es tritt nämlich 1 At. an das Wasser und bildet Wasserstoff-Hyperoxyd (S. 211) und die Säure verbindet sich mit dem Baryt. Auch die Metalloxyde mehrerer Metallsalze verwandelt es in Hyperoxyde, wenn es auf nassem Wege damit in Berührung kommt. — Nicht officinell; dient aber zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds (s. o.).

## *Barium und Stickstoff.*

*Salpetersaurer Baryt* (*Baryta nitrica*). Formel: $BaO, N_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 1 At. salpetersaurer Baryt | = | 1633,92 |

*Synonyme.* Barytsalpeter (Nitras baryticus).

*Scheele* stellte ihn mit Chlorbarium dar.

§. 673. Man erhält den salpetersauren Baryt, indem kohlensaurer Baryt (S. 412, — weniger zweckmäfsig Schwefelbarium) mit Salpetersäure zerlegt wird. Man setzt so lange verdünnte Salpetersäure zu, als Aufbrausen erfolgt und bis die Säure schwach vorherrscht, erhitzt noch eine Zeitlang, filtrirt und verdampft zur Krystallisation; beim Erkalten schiefst das Salz an, durch ferneres Verdampfen der Mutterlauge erhält man den Rest. Sämmtliche Krystalle wäscht man mit wenig kaltem Wasser und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren.

§. 674. Die *Eigenschaften* des salpetersauren Baryts sind: Er krystallisirt in weifsen, durchsichtigen, regelmäfsigen wasserleeren Octaedern und deren Abänderungen; schmeckt scharfsalzig bitter, ist luftbeständig. — Verknistert in der Hitze stark, verhält sich sonst den übrigen salpetersauren fixen Alkalien ähnlich. Ist etwas schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Salpetersäure, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 8, in der Kochhitze 3 Theile Wasser zur Lösung; unlöslich in Weingeist.

*Anwendung.* Als Arzneimittel nicht, als Reagens auf Schwefelsäure, wo Salzsäure zu vermeiden ist, und zur Darstellung des reinen Baryts (S. 404) und Bariumhyperoxyds, so wie zur Bereitung des salpetersauren Eisenoxyduls.

## *Barium und Chlor.*

*Chlorbarium* (*Barium chloratum*). Formel: $BaCl_2 + 2aq.$

| | |
|---|---|
| 1 At. Barium | = 856,88 |
| 2 At. Chlor | = 442,65 |
| 1 At. Chlorbarium | = 1299,53 |
| 2 At. Wasser | = 224,96 |
| 1 At. krystallisirtes Chlorbarium | = 1524,49 |

*Synonyme.* Salzsaurer Baryt, salzsaure Schwererde (Baryta muriatica, Hydrochloras baryticus, Murias Barytae, Terra ponderosa salita, Chloretum Barii cum aqua).

*Scheele* entdeckte 1775 diese Verbindung.

§. 675. Man erhält das Chlorbarium auf vielerlei Art: 1) Durch Zerlegung des Schwefelbariums (S. 410) mit Salzsäure. Das mit 3—4 Theilen Wasser in einem irdenen oder gläsernen Geschirr zum Kochen erhitzte Schwefelbarium wird, so lange ein Aufbrausen entsteht, mit Salzsäure versetzt (doch ist ein Ueberschufs zu vermeiden), und die filtrirte Flüssigkeit krystallisirt. Trübt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Aetzammoniak, so setzt man vorher, so lange als Trübung entsteht, zu, filtrirt aufs Neue und verdampft zur Krystallisation. — Enthält die Masse zugleich Kochsalz oder durch Kohle aus schwefelsaurem Kali oder Natron erzeugtes Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, so erhält man beim Abdampfen zum Salzhäutchen zuerst Chlorbarium, zuletzt schiefst Kochsalz oder Digestivsalz an. Die Krystalle von Chlorbarium reinigt man durch nochmaliges Lösen in Wasser und Krystallisiren. — 2) Durch Zerlegung des kohlensauren Baryts (S. 412) mit Salzsäure. Den kohlensauren Baryt bereitet man sich zu diesem Zweck nach der ältern Methode, wie S. 412 zuletzt angegeben wurde. Den wohl ausgesüfsten Rückstand bereitet man mit Salzsäure, so lange diese etwas aufnimmt. Das Chlorbarium erhält man durch Krystallisation. — 3) Durch Zerlegung des schwefelsauren Baryts mit Chlorcalcium; 1 At. schwefelsaurer Baryt und 1 At. Chlorcalcium (oder 2 Th. Schwerspath und 1 Theil Chlorcalcium) werden genau gemengt, und in einem Tiegel bei Rothglühhitze eine Stunde oder überhaupt so lange geschmolzen, bis eine Probe, an einen feuchten Ort gelegt, nicht mehr feucht wird. Die ausgegossene und gepulverte Masse wird mit ihrem 6- bis 8-fachen Gewichte heifsem Wasser übergossen und unter *fleifsigem Umrühren* einige Walle gekocht, dann *schnell* durch ein genäfstes, dichtes, linnenes Colatorium gegeben, der Rückstand nochmals eben so mit heifsem Wasser behandelt, und die klare Flüssigkeit zum Krystallisiren befördert. — Ist das auf irgend eine Art erhaltene Salz nicht rein, z. B. metallhaltig, so bringt man es in glühenden Flufs, und krystallisirt es aufs Neue. Enthält es Strontian, welcher sich zu erkennen gibt, wenn man es mit Alkohol digerirt und dieser die Eigenschaft erhält, angezündet mit purpurrother Flamme zu brennen, oder zerfliefsliches Chlorcalcium, so digerirt und wäscht man es mit Weingeist.

*Erklärung.* Salzsäure $Cl_2H_2$ und Schwefelbarium SBa bilden Chlorbarium, $Cl_2Ba$, und Schwefelwasserstoff, $SH_2$; enthält das Schwefelbarium doppelt Schwefelbarium, so entsteht hierbei ein Niederschlag von Schwefel. — Eben so zerlegt die Salzsäure den kohlensauren Baryt, die Kohlensäure entweicht als Gas und das Produkt ist Chlorbarium. Wenn Schwerspath und Chlorcalcium in der Glühhitze in Berührung kommen, so zerlegen sie sich gegenseitig; es entsteht Gyps und Chlorbarium, indem das Chlor an das Barium tritt, der Sauerstoff des Baryts an das Calcium, wodurch Kalk entsteht, mit welchem sich die Schwefelsäure zu Gyps vereinigt. Kommen beide Produkte in niederer Temperatur in Verbindung mit

Wasser in Berührung, so entsteht wieder Chlorcalcium und schwefelsaurer Baryt. Aus diesem Grunde mufs die Trennung beider Substanzen so schnell als möglich geschehen, sonst hat man vergeblich gearbeitet. Wegen der Schwerlöslichkeit des geglühten Gypses geschieht diese Umwandlung doch nicht so schnell.

§. 676. Die *Eigenschaften* des Chlorbariums sind: Es krystallisirt in weifsen, durchscheinenden, glänzenden, geraden rhombischen Säulen oder Tafeln, zuweilen in doppelt achtseitigen Pyramiden, bei schnellem Verdampfen in dünnen Blättchen, von 2,825 spec. Gew. Ist luftbeständig; schmeckt unangenehm bitter und scharfsalzig; wirkt ekelerregend, giftig. — Es verknistert in der Hitze und schmilzt in der Rothglühhitze, wobei es seine 2 Atome Krystallwasser verliert. Es ist feuerbeständig (nach *Planiava* ist Chlorbarium in der Weifsglühhitze flüchtig, daher man nach der Methode 3 Verlust habe?) — In Wasser ist das Chlorbarium ziemlich löslich. 100 Theile Wasser lösen nach *Gay-Lussac* bei 12,5° R. 43,5, in der Kochhitze 78 Theile. — Nach *Brandes* bedarf ein Theil Chlorbarium bei 13° R. 2,52, bei 16° 2,37, bei 18° 2,29, bei 30° 1,97, bei 40° 1,8, bei 50° 2,06, bei 60° 1,57, bei 70° 1,54, bei 80° 1,38 Wasser zur Lösung. — Das Chlorbarium ist auch in Weingeist etwas löslich, unlöslich in concentrirter Salzsäure.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Die Krystalle müssen schön weifs, neutral und luftbeständig seyn (werden sie feucht, so kann ihnen Chlorcalcium oder Chlorstrontium anhängen). Hydrothionsäure darf die Lösung derselben nicht verändern, mit Kaliumeisencyanür dürfen sie keinen blauen, mit Gallustinktur keinen schwarzen, auch mit Aetzammoniak keinen Niederschlag hervorbringen. Mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, mufs sich alles Feuerbeständige fällen und das vom Niederschlag Abfiltrirte sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

*Anwendung.* Das Chlorbarium wird innerlich, in Wasser gelöst, in geringen Dosen, wobei Behutsamkeit nöthig ist, gegeben. Es darf mit denen S. 405 bei den Barytsalzen angeführten Substanzen, die damit unlösliche Verbindungen bilden, nicht vermischt werden. Es ist ferner ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelsäure (sie sey frei oder gebunden), womit es einen weifsen unauflöslichen Niederschlag, *Schwerspath*, hervorbringt (S. 274).

*Unterchlorigsaurer Baryt* ist nicht bekannt.

*Chlorsaurer Baryt (Baryta chlorica).* Formel: $BaO, Cl_2 O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Chlorsäure | = | 942,65 |
| 1 At. chlorsaurer Baryt | = | 1899,53 |

*Synonyme.* Ueberoxydirt salzsaurer Baryt (Chloras baryticus, Baryta muriatica hyper-oxygenata).

Von *Gay-Lussac* zuerst rein dargestellt.

§. 677. Man erhält chlorsauren Baryt, wenn man kohlensauren Baryt mit unreiner, aus chlorsaurem Kali mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure (S. 238) erhaltener, Chlorsäure zerlegt, nach einiger Zeit filtrirt und zur Krystallisation abdampft.

§. 678. Die *Eigenschaften* des chlorsauren Baryts sind: Er krystallisirt in farblosdurchsichtigen vierseitigen Säulen, mit gerader oder schiefer Endfläche, schmeckt herb und stechend, ist luftbeständig. In der Hitze verhält er sich dem chlorsauren Kali ähnlich, entwickelt Sauerstoff und hinterläfst Chlorbarium; mit verbrennlichen Körpern verpufft er heftig (mit Schwefel gemengt und erhitzt verpufft er mit schönem *smaragdgrünem* Lichte). In Wasser ist er leicht löslich; unlöslich in Weingeist.

*Anwendung*. Als Arzneimittel nicht. Dient zur Darstellung der Chlorsäure (S. 238). In Feuerwerken zum Hervorbringen eines prächtigen grünen Lichts.

Von Verbindungen des *Bariums* mit *Brom*, welche den analogen Chlorverbindungen zum Theil ähnlich sind, — ist bis jetzt nichts officinell.

## *Barium und Iod.*

*Iodbarium*, $BaI_2$, bildet sich, wenn hydriodsaures Gas mit Aetzbaryt in Berührung kommt, unter Erglühen und Wasserbildung. Ist sehr leicht löslich in Wasser. Man erhält dieses auch analog dem Iodkalium (S. 362) beim Zusammenbringen wässeriger Hydriodsäure mit Baryt, oder Zerlegen des Schwefelbariums durch Iod u. s. w. — Ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz, sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt braun. — Nicht officinell.

Leitet man Ioddämpfe über glühenden Baryt, so erhält man *unteriodigsauren Baryt*, welcher durch Wasser in Iodsäure und Iodbarium zerfällt.

***Iodsaurer Baryt** (Iodas baryticus, Baryta iodica).* Form. $BaO, I_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Iodsäure | = | 2079,50 |
| 1 At. iodsaurer Baryt | = | 3036,38 |

§. 679. Iodsaurer Baryt bildet sich ganz auf ähnliche Weise wie iodsaures Kali (S. 365) oder iodsaures Natron (S. 390). Man erhält ihn am einfachsten durch Zerlegung des iodsauren Natrons mit Chlorbarium. Man setzt der Lösung von iodsaurem Natron so lange eine Lösung von Chlorbarium zu, als ein Niederschlag entsteht, und wäscht diesen mit kaltem Wasser wohl aus. — Die *Eigenschaften* des iodsauren Baryts sind: Es ist ein weifses körnig-krystallinisches Pulver, an der Luft unveränderlich, fast unlöslich in Wasser, und unlöslich in Weingeist. — In der Hitze entwickelt er Sauerstoff, dann Iod und es bleibt basisch unteriodigsaurer Baryt; mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpufft er zum Theil nur sehr schwach. — Für sich nicht officinell; dient aber zur Darstellung der Iodsäure (S. 254).

*Ueberiodsaurer Baryt* entsteht durch Fällung von in wenig verdünnter Salpetersäure gelöstem basisch überiodsaurem Natron mit essigsaurem Baryt.

## *Barium und Schwefel.*

*Schwefelbarium (Barium sulphuratum).* Formel: BaS.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Barium | = | 856,88 |
| 1 At. Schwefel | = | 201,17 |
| 1 At. Schwefelbarium | = | 1058,05 |

*Synonyme.* Schwefelbaryt, Barytschwefelleber (Baryta sulphurata, Sulphuretum Barii).

Das Schwefelbarium war als *Banonischer Leuchtstein* schon im Jahr 1602 bekannt, die Natur desselben wurde aber erst nach Entdeckung des Baryts erkannt. *Scheele* lehrte auch zuerst die Darstellung des Schwefelbariums aus Schwerspath mit Kohle.

§. 680. Man bereitet das Schwefelbarium, indem feingepulverter (geschlämmter) schwefelsaurer Baryt (Schwerspath) mit ⅙ Kohle genau gemengt (welchem Gemenge man noch ¼ Colophonium oder Roggenmehl zusetzt) und in einem bedeckten Tiegel eine Stunde einer bis zum Weifsglühen gesteigerten Hitze ausgesetzt wird. — Oder man verfertigt sich Kugeln aus 1 Theil feingepulvertem Schwerspath, ¼ Kohlenpulver und ⅛ Roggenmehl (Schwarzmehl), welches man mit Wasserzusatz zu einem steifen Teig von Pillenmasseconsistenz anstöfst, von etwa 1½ Zoll Durchmesser oder Cylinder, läfst sie völlig austrocknen und schichtet sie in einem Windofen mit Kohlen, die man langsam angehen und dann bei starker Hellrothglühhitze abbrennen läfst. Die unterste Lage Kohle mufs im Verhältnifs zu der Menge hoch seyn, ½ bis 1 Fufs Höhe betragen; man wirft glühende Kohle oben auf, und wenn das Ganze in starker Gluth ist, bedeckt man die Oberfläche mit Asche und Backsteinen, verschliefst die Züge und läfst so recht langsam erkalten. (Gibt ein vorzügliches Produkt.) — Die Aetiologie ist der S. 366 bei Bereitung des Schwefelkaliums aus schwefelsaurem Kali und Kohle gleich. Das Harz oder Mehl wird zugesetzt, damit diese in der Hitze schmelzenden Substanzen mit dem schwefelsauren Baryt in vollkommnere Berührung kommen, und so deren Kohle die Reduction erleichtere. — Zusatz von Kochsalz ist überflüssig und wegen der schwierigen Abscheidung nachtheilig. (Auch läfst sich der Schwerspath wie das schwefelsaure Kali u. s. w. durch Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze reduciren.) — Das so erhaltene Schwefelbarium ist blafs leberfarben, im reinsten Zustande weifs (öfter von beigemengter Kohle mehr oder weniger schwärzlich); schmeckt sehr kaustisch, schweflig, und verhält sich übrigens dem Schwefelkalium (S. 366) ähnlich. Doch verändert es sich höchst langsam an der Luft, selbst beim Rösten an derselben bleibt es gröfstentheils unverändert, daher es sich recht gut zwischen glühenden Kohlen bereiten läfst. Säuren entwikkeln daraus rasch Hydrothionsäure. War die Temperatur nicht hoch genug, so erhält man anstatt Schwefelbarium (S Ba) ein Gemenge von doppelt Schwefelbarium ($S_2$ Ba) mit Baryt (Ba O). — In Wasser ist es etwas schwer löslich. Es verbindet sich damit zu krystallisirtem wasserhaltigem Schwefelbarium, welches aus der concentrirten, heifsen, wässerigen Lösung zum Theil in weifsen, durchsichtigen, tafelartigen Krystallen oder doppelt sechsseitigen abgestutzten Pyramiden anschiefst, die an der Luft schnell gelb werden. Diese sind in 24 Theilen kaltem Wasser löslich. Wegen seiner Schwerlöslichkeit mufs das Schwefelbarium mit hinreichend heifsem Wasser behandelt werden. Bleibt bei hinreichendem Behandeln des gepulverten Schwefelbariums mit heifsem, 50 bis mehr Theile betragendem, Wasser

noch Vieles ungelöst zurück (als Schwerspath), so ist die Reduction unvollkommen gelungen. Entweder wurde zu wenig Hitze angewendet, oder die Ingredienzien nicht gehörig gemengt, nie kann hiebei zu stark- und anhaltend erhitzt werden. — Der *Banonische Leuchtstein* (S. 102) wird bereitet, indem sehr feingepulverter Schwerspath mit Tragantschleim zu einem Teig angeknetet, daraus kleine Kuchen oder Cylinder geformt, getrocknet und zwischen glühenden Kohlen geglüht wird; die noch glühende Masse läfst man im Sonnenschein erkalten und verwahrt sie in hermetisch verschlossenen Gefäfsen (ist mit Schwerspath vermengtes Einfach-Schwefelbarium). — *Schwefelwasserstoffsaures Schwefelbarium* erhält man, wenn durch Barytwasser oder die Lösung von einfach Schwefelbarium so lange Hydrothionsäure geleitet wird, als diese noch aufgenommen wird.

Das Schwefelbarium dient zur Bereitung des kohlensauren Baryts und anderer Barytsalze.

*Unterschwefligsauren Baryt* erhält man in schönen regelmäfsigen Krystallen, wenn eine Auflösung von Schwefelbarium so lange an der Luft stehen gelassen wird, bis sie ihre gelbe Farbe verloren hat.

*Unterschwefelsauren Baryt* erhält man bei der Darstellung der Unterschwefelsäure (S. 268). — Es gibt zweierlei Arten: 1) *mit 2 At. Wasser*, krystallisirt in höherer Temperatur aus der wässerigen Lösung in schiefen rhombischen (?) Säulen und deren Abänderungen; 2) *mit 4 At. Wasser*, krystallisirt in niederer Temperatur heraus in grofsen wasserhellen Krystallen, deren Kernform die gerade rhombische Säule ist, ist luftbeständig. (Die übrigen allgemeinen Eigenschaften siehe S. 268.) — Nicht officinell. Dient zur Bereitung der Unterschwefelsäure (s. o.).

## *Schwefelsaurer Baryt* (*Baryta sulphurica*). Formel: $BaO, SO_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 1 At. schwefelsaurer Baryt | = | 1458,05 |

*Synonyme.* Schwerspath (Sulphas Barytae seu baryticus, Spathum ponderosum).

Den Schwerspath hielt man lange für schwefelsauren Kalk, bis *Scheele* den Baryt entdeckte. — Derselbe findet sich häufig im Mineralreich. Er erzeugt sich in der Regel immer da, wo Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz mit Baryt oder einem Barytsalz in Berührung kommen.

§. 681. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Baryts sind: Der natürliche Schwerspath krystallisirt in mäfsig harten, geschoben vierseitigen Tafeln, und vielen abgeleiteten Gestalten; seine Kernform ist die gerade rhombische Säule; der künstliche ist ein weifses Pulver. Specifisches Gewicht 4,10 bis 4,70. Er ist geschmacklos, nicht giftig; sehr schwer schmelzbar und feuerbeständig. (Wird der natürliche Schwerspath geglüht, und glühend in kaltem Wasser abgelöscht, so wird er mürbe und läfst sich leichter pulvern.) — Der Schwerspath ist fast unlöslich in Wasser, er erfordert 43000 Theile, eben so ist er in verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslich.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der natürlich vorkommende mufs vollkommen weifs seyn, er darf nicht mit Quarz und Metalltheilen untermengt seyn. Mit Säuren behandelt, darf er an diese nichts Lösliches abtreten, oder gar brausen, Flufssäure entwickeln u. s. w. — Prüfung auf Strontiangehalt siehe unten bei Strontian.

Der Schwerspath wird in der Pharmacie zur Darstellung mehrerer

Barytsalze verwendet. Dient ferner zu Kapellen beim Silberschmelzen, zu Pastellstiften, Streusand u. s. w.

## *Barium und Phosphor.*

*Phosphorbarium* bildet sich auf ähnliche Art wie Phosphorkalium (S. 372). Es verhält sich gegen Wasser u. s. w. wie dieses, entwickelt selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und bildet *unterphosphorigsauren Baryt*, den man auch durch Auflösen von Phosphor in Barytwasser in der Hitze erhält. — Ein schwierig krystallisirendes, leicht in Wasser lösliches Salz. (Dessen weitere allgemeine Eigenschaften s. S. 293.) — Nicht officinell. Dient zur Darstellung der unterphosphorigen Säure (ebendas.). — Eben so wenig ist *phosphorigsaurer Baryt*, von welchem es mehrere Verbindungsstufen gibt, officinell. — Auch von

*Phosphorsaurem Baryt* gibt es sowohl *basischen*, als *neutralen* und *sauren*. Den *einfachsauren phosphorsauren Baryt* erhält man durch Zerlegen des Chlorbariums mit einfach phosphorsaurem Ammoniak (S. 301). — Ein weifses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, aber leicht löslich in wässerigen Säuren. — Auch nicht officinell. Kann aber, wie der kohlensaure Baryt (s. unten), zur Darstellung anderer phosphorsaurer Salze (phosphorsaurem Natron u. s. w.), so wie zur Darstellung der Phosphorsäure verwendet werden. (Vergl. *Kölreuter* im Magazin für Pharm. Bd. 8. S. 190.)

Von den Verbindungen des *Bariums* mit *Arsen*, die den analogen Phosphorverbindungen ähnlich sind, ist bis jetzt nichts officinell.

## *Barium und Kohlenstoff.*

*Kohlensaurer Baryt* (*Baryta carbonica*). Formel: $BaO, CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Baryt | = | 956,88 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |
| 1 At. kohlensaurer Baryt | = | 1233,32 |

*Synonyme.* Kohlensaure Schwererde (Carbonas Barytae seu baryticus).

Der kohlensaure Baryt findet sich als *Witherit* im Mineralreich.

§. 682. Man erhält den kohlensauren Baryt, wenn Schwefelbarium (S. 410) in heifsem Wasser gelöst wird, und der filtrirten Lösung, so lange ein Niederschlag entsteht, reines einfach kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak, zugesetzt wird. Der erhaltene Niederschlag wird wohl ausgesüfst und getrocknet. (Man erhält bei Anwendung von Natron sehr reines Schwefelnatrium, das zur Darstellung von Schwefelantimon-Natrium mit Vortheil verwendet werden kann, bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak sehr vortheilhaft Schwefelammonium, das man durch Rectification reinigt.) — Oder man schlägt irgend ein anderes lösliches Barytsalz (Chlorbarium, salpetersauren Baryt) auf die angeführte Art mit kohlensaurem Kali oder Ammoniak (im Grofsen mit Vortheil unreinem Hirschhornsalz) nieder (vgl. auch *Funke* in *Brandes* Archiv Bd. 19. S. 165). Glüht man schwefelsauren Baryt mit kohlensaurem Kali oder Natron, kocht dann die geglühte Masse mit Wasser, oder kocht man höchst feingepulverten Schwerspath mit wässerigem kohlensaurem Kali oder Natron, so erhält man unreinen (mit Schwerspath vermengten) kohlensauren Baryt. Nach *Kölreuter* wird sehr fein zertheilter schwefelsaurer Baryt (durch Niederschlagen aus einem Barytsalz

mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz erhalten) durch Kochen mit gleichen At. kohlensaurem Kali oder Natron (von ersterm eben so viel, von letzterem im krystallisirten Zustande die doppelte Menge), durch anhaltendes mehrstündiges Kochen mit Wasser in Breiform unter öfterm Erneuern des verdunstenden Wassers vollständig zersetzt und in kohlensauren Baryt umgewandelt (Mag. f. Pharmac. Bd. 8. S. 186). Hiebei mufs die Flussigkeit kochendheifs vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und dieser mit kochendem Wasser gewaschen werden.

*Erklärung.* Schwefelbarium zerlegt sich mit kohlensauren Alkalien, aus SBa und $CO_2$, KO entsteht $CO_2$Ba und SK.

§. 683. Die *Eigenschaften* des kohlensauren Baryts sind: Der Witherit krystallisirt in sechsseitigen Säulen, an beiden Enden mit 6 Flächen zugespitzt, oder in doppeltsechsseitigen Pyramiden u. s. w. (die Kernform ist die gerade rhombische Säule), von 4,3 specifischem Gewicht. Der künstliche kohlensaure Baryt ist ein zartes weifses Pulver; geschmacklos; wirkt giftig. Feuerbeständig, schmilzt in der Weifsglühhitze, unter Verlust von etwas Kohlensäure, zu weifsem Schmelz. Soll nach *Abich* alle Kohlensäure hierbei verlieren. — Er ist nur in 4304 Theilen kaltem und 2304 heifsem Wasser löslich. Kohlensaures Wasser löst $^1/_{850}$ auf. (Ueber anderthalb kohlensauren Baryt s. Magazin für Pharm. Bd. 14. S. 15.)

*Prüfung auf seine Reinheit.* Er mufs schön weifs, geschmack- und geruchlos seyn, sich in Salz-, Salpeter- und Essig-Säure unter Aufbrausen vollständig auflösen; Schwefelsäure mufs alles Feuerbeständige daraus fällen, der Niederschlag darf weder in überschüssiger Schwefel- noch Salz- oder Salpeter-Säure auflöslich seyn.

*Anwendung.* In der Pharmacie zu andern Barytsalzen. In England benutzt man den Witherit als Rattengift.

## *Barium und Boron.*

***Boraxsaurer Baryt,*** wird durch Niederschlagen eines löslichen Barytsalzes mit Boraxlösung erhalten. — Ein weifses Pulver, das in der Hitze leicht zu einem durchsichtigen Glas schmilzt, fast geschmacklos, reagirt kaum alkalisch. Ist sehr schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. — Nicht officinell. — Wird von *Kölreuter* zur Darstellung der Boraxsäure und anderer boraxsaurer Salze vorgeschlagen. (Vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 8. S. 193.)

## *Strontium.* Symb. Sr.

Atomgew. = 547,29.

Die metallische Basis des *Strontians,* eines dem Baryt ähnlichen erdigen Alkali's, welches *Crawford* 1790 zuerst für eigenthümlich hielt, was die Versuche von *Hope* und *Klaproth* bestätigten; findet sich im Mineralreich oxydirt, mit Schwefelsäure verbunden als *Cölestin;* mit Kohlensäure als *Strontianit* und im *Arragonit;* begleitet öfters den Schwerspath. Ist nach *Berzelius* in geringer Menge im Karlsbader Mineralwasser vorhanden, nach *Brandes* auch im Pyrmonter. Man erhält das Strontium analog dem Barium (S. 403). Es ist dem Barium sehr ähnlich und verhält sich auch fast eben so. — *Strontian* (*Strontianerde*), Sr O, wird wie der Baryt erhalten. Ein demselben sehr ähnliches erdiges Alkali. Verhält sich gegen Wasser wie Baryt, ist aber etwas minder löslich, auch weniger ätzend. Besteht aus gleichen At. Strontium und Sauerstoff. Das *Strontianhydrat*

verhält sich wie das Barythydrat (S. 404). Man erhält es besonders leicht und in grofser Menge, wenn schwefelsaurer Strontian mit $\frac{1}{6}$ Kohle der *Rothglühhitze* ausgesetzt, die wohlgeglühte Masse in kochendem Wasser gelöst und erkalten gelassen wird, die Krystalle, welche man erhält, sind Strontianhydrat, was man durch neue Krystallisation reinigt. Der bei *Rothglühhitze* reducirte schwefelsaure Strontian enthält nämlich *doppelt* Schwefelstrontium und *Strontian*, das erstere krystallisirt schwierig, der Strontian in Verbindung mit Wasser sehr leicht. — Bildet mit Säuren die *Strontiansalze*, welche den Barytsalzen analog bereitet werden und diesen zum Theil sehr ähnlich, aber etwas leichter sind, auch nicht giftig wirken. Sie ertheilen *der Flamme des Weingeistes*, wenn sie darin gelöst wurden, so wie *der Flamme des Fetts* u. s. w. vor dem Löthrohr eine *purpurrothe* Farbe, wodurch sie sich von den Barytsalzen leicht unterscheiden. Von den Kalksalzen, welche die Flamme auch zum Theil roth färben, unterscheiden sie sich noch vorzüglich, dafs die Lösungen derselben *Gypssolution trüben*. — Von *salpetersaurem Strontian* gibt es zweierlei; der *wasserleere* krystallisirt in regelmäfsigen Octaedern, ist luftbeständig; der *wasserhaltige* krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, verwittert an der Luft. — Die Verbindungen mit *Chlor* u. s. w. verhalten sich den analogen Barytverbindungen ähnlich. Das *Chlorstrontium*, $SrCl_2 + 2aq.$, krystallisirt in sechsseitigen Nadeln, die aber Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, und ziemlich löslich in Weingeist sind. — Eben so sind die *iodhaltenden* Verbindungen den analogen Barytverbindungen ähnlich. *Iodsaurer Strontian* ist aber sehr leicht löslich in Wasser, daher leichtlösliche iodsaure Alkalien (iodsaures Natron) ein Reagens sind, um Baryt von Strontian zu scheiden. — Aehnlich verhält sich *Fluorsiliciumwasserstoffsäure* gegen Baryt und Strontian; *Berz.* — *Schwefelstrontium* verhält sich wie Schwefelbarium. — *Schwefelsaurer* und *kohlensaurer Strontian* haben gleiche Kerugestalten mit den analogen Barytsalzen, aber in andern Winkelverhältnissen, und sind ein wenig löslicher in Wasser, daher die Lösung des schwefelsauren Strontians die Lösungen von Barytsalzen trübt; *Brandes*. Kohlensaurer Strontian verliert auch in sehr heftiger Glühhitze seine Säure. — Bis jetzt ist keine Verbindung des Strontiums officinell. Ihr Vorkommen in Mineralwässern macht sie aber auch dem Arzt und Pharmaceuten mehr beachtenswerth. — Bei Feuerwerken werden sie benutzt, um eine schöne purpurrothe Flamme hervorzubringen.

## IV. *Calcium.* Symb. Ca.

Atomgew. = 256,02.

Das Metall des Kalks wurde 1808 von *Davy* dargestellt. — Es findet sich überaus häufig in der Natur, im anorganischen und organischen Reiche. Meistens als Oxyd, an Kohlen-, Phosphor-, Schwefel- und organische Säuren, an Kieselerde gebunden, als Fluorcalcium u. s. w.

**§. 684.** Das Calcium wird wie das Barium (S. 403) dargestellt. Soll auch aus kohlensaurem Kalk, nach *Brunner's* Methode, wie das Kalium durch Feuer reducirt werden können?? Einige Versuche, Calcium im Kleinen, wie Magnium, durch Zerlegung des Chlorcalciums mit Kalium darzustellen, gelangen nicht vollständig. Die Ausscheidung erfolgte zwar jedesmal mit einer kleinen Explosion, die Glasröhre wurde aber stark angegriffen, und immer mit einem schwarzen oder dunkelbraunen Ueberzug (unreinem Silicium?) bedeckt; zwischen der Salzmasse zeigten sich weifse glänzende Metalltheilchen, die sich breitdrücken liefsen, an der Luft bald trübe wurden und, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickelten; das Wasser trübte sich mit Kohlensäure. Als man den Versuch im Platintiegel anstellte, wurde dieser durchlöchert. Es bildete sich eine Legirung von Calcium und Platin. Vermittelst einer concentrirten

Auflösung von Chlorcalcium und Natrium-Amalgam läfst sich ein Calcium-Amalgam darstellen. — Seine *Eigenschaften* sind dem Barium ähnlich, doch ist es nach *Davy* glänzender und weifser als Barium (s. o.)

## *Calcium und Sauerstoff.*

*Kalk* (*Calcaria*). Formel: Ca O.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Calcium | = | 256,02 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Kalk | = | 356,02 |

*Synonyme.* Calciumoxyd, Kalkerde, gebrannter oder lebendiger Kalk (Calcium oxydatum, Oxydum calcicum, Calx usta, viva).

Der Kalk ist, so wie das Brennen desselben, schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen. *Black* erklärte aber 1755 zuerst den Vorgang beim Brennen des Kalkes.

§. 685. Das Calcium verhält sich gegen Sauerstoff wie das Barium, und bildet damit Kalk. (Vergl. die Versuche oben.)

Man erhält den Kalk durch Glühen des kohlensauren Kalks. Im Grofsen wird gemeiner Kalkstein in besondern Oefen geglüht (Kalkbrennerei). Um im Kleinen reinen Kalk zu erhalten, glüht man Kreide, Marmor, Kalkspath oder Austerschalen mit Kohlen geschichtet, im Windofen mehrere Stunden lang heftig. Anfangs wird gelinde Hitze gegeben, und diese nur allmählig gesteigert. Eine zu rasche Hitze bringt, wenn der Kalk fremde Materien enthält, eine Art Schmelzung, Zusammensinterung hervor, und der Kalk löscht sich alsdann nicht mehr mit Wasser (Todtbrennen des Kalks; Nothwendigkeit eines Luftzugs beim Kalkbrennen (*Gay-Lussac* Annalen der Pharmacie, XXII. Band). Der gebrannte Kalk wird mit Wasser zum trocknen Hydrat gelöscht und zum zweiten Mal geglüht, wo alle Kohlensäure aufs vollständigste ausgetrieben wird. Auch befeuchtet man gleich anfangs den Kalk mit Wasser, um die Zerlegung zu befördern. — Der Kalk hält die Kohlensäure nicht so innig gebunden, als die früher abgehandelten fixen Alkalien, darum läfst sie sich durch Glühen davon trennen. — *Fetter Kalk, magerer Kalk, Luftkalk, hydraulischer Kalk.* (Ueber Kalkbrennen vgl. vorzuglich *Fuchs* im Repert. für die Pharm. Bd. XXXV. S. 25 und Mag. f. Pharmacie Bd. 32. S. 290.)

§. 686. Die *Eigenschaften* des Kalkes sind: Er ist eine weifse, leicht zerreibliche Masse, von 2,3 spec. Gew. Sehr schwer schmelzbar; feuerbeständig. Schmeckt scharf alkalisch, reagirt alkalisch, wirkt wenig ätzend.

Seine *Reinheit* und *Güte* erkennt man daran, dafs er sich mit Wasser leicht löscht, und ohne Brausen in verdünnter Salz- oder Salpeter-Säure schnell auflöst, die Auflösung darf durch Kaliumeisencyanür nicht blau gefällt werden, reines flüssiges Ammoniak darf damit keinen Niederschlag geben. Zum pharmaceutischen Gebrauch braucht er indessen selten so rein zu seyn, ein geringer Gehalt an Magnesia, Kieselerde, Thon und Eisen schadet nichts.

Der Kalk wird in der Pharmacie zur Zerlegung mehrerer Salze (s. Ammoniak S. 226, Kali S. 350, Natron S. 384), zur Bereitung des Kalkwassers (s. unten) u. s. w. angewendet.

## *Kalk und Wasser.*

*Kalk-Hydrat (Calcaria hydrata).* Formel: $CaO + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalk | = | 356,02 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. Kalkhydrat | = | 468,50 |

*Synonyme.* Gelöschter Kalk (Calx extincta).

§. 687. Der Kalk hat auch grofse Affinität zum Wasser, er zieht dasselbe (nebst Kohlensäure) begierig aus der Luft an, und zerfällt zu Pulver (zerfallener Kalk), ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat (s. unten); mufs deshalb in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden (sie mit Harnblase zu verschliefsen, ist unzureichend, da diese Wasser zuläfst). Wird er mit ½ Wasser in Berührung gesetzt, so erhitzt er sich stark, zum Theil unter Lichtentwickelung (oft bis zum Entzünden des Schwefels, — in grofsen Massen kann er selbst Holz und andere brennbare Substanzen entzünden, — Feuersgefahr bei grofsen Kalklagern, wenn Wasser hinzukommt,) und zerfällt unter Wasserdampf-Entwickelung und starkem Anschwellen zu einem zarten weifsen Pulver, *Kalkhydrat.* Durch Erhitzen verliert es sein Wasser.

Das Kalkhydrat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 600 bis 700 Theilen Wasser, von heifsem Wasser erfordert es mehr, nämlich 1200 bis 1300 Theile. Die gesättigte Lösung ist das *Kalkwasser* (*Aqua Calcariae,* Aqua Calcis, Calcaria pura liquida [?!]). — Man bereitet dieses, indem gelöschter Kalk mit ungefähr 50 Theilen Wasser angerührt, und die milchige Flüssigkeit (*Kalkmilch*) öfter geschüttelt wird. Der überschüssige Kalk wird in verschlossenen Gefäfsen absetzen lassen, die wasserhelle Flüssigkeit abgegossen, und in gut vor dem Luftzutritt verwahrten Gefäfsen aufbewahrt.

§. 688. Die *Eigenschaften* des Kalkwassers sind: Es ist eine wasserklare Flüssigkeit von schrumpfend, schwach alkalischem Geschmack, reagirt schwach alkalisch. — An der Luft überzieht es sich schnell mit einem Häutchen von kohlensaurem Kalk, welches bald zu Boden sinkt, und sich so oft erneuert, als Kalk in der Flüssigkeit ist. Aus dem Kalkwasser läfst sich durch Abdampfen unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure (S. 169) das Kalkhydrat in Krystallen darstellen, welche regelmäfsig sechsseitige Säulen bilden.

Die *Güte* des Kalkwassers erkennt man an seinem Geschmack und der alkalischen Reaction. Beim Erhitzen mufs es sich trüben, mehr noch, wenn es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali vermischt wird; mit Schwefelsäure versetzt, mufs es nach einiger Zeit etwas Gyps ablagern lassen. Durch Aussetzen an die Luft darf es nur reines Wasser hinterlassen; ferner mufs Kleesäure alles daraus fällen.

*Medicinische Anwendung.* Das Kalkwasser wird innerlich und äufserlich theils für sich gebraucht, wo es nicht leicht eine Beimischung verträgt, theils kommt es zu einigen Arzneimitteln (aqua phagadenica, linimentum Calcis etc.).

§. 689. Mit Säuren bildet der Kalk die *Kalksalze*. Diese sind farblos, theils in Wasser löslich, theils unlöslich. Alle in Wasser unlöslichen Kalksalze sind in Salpetersäure löslich. Die neutralen wässerigen Lösungen der Kalksalze werden durch Kali und Natron (nicht durch Ammoniak) zerlegt; Schwefelsäure und schwefelsaure Salze fällen die nicht zu verdünnten Lösungen derselben. Durch doppelte Affinität werden sie zerlegt mit kohlensauren, boraxsauren, phosphorsauren, arsensauren und weinsauren Alkalien; das empfindlichste Reagens für Kalk im gelösten Zustande ist Kleesäure und lösliche kleesaure Salze, welche damit einen weifsen, nur in starken Mineralsäuren auflöslichen, Niederschlag (kleesauren Kalk) hervorbringen. Manche lassen auch in der Hitze die Säure fahren. Die löslichen Kalksalze färben die Flamme des Weingeistes rothgelb; vor dem Löthrohr leuchten sie stark.

*Calciumhyperoxyd*, Ca $O_2$, erhält man als *Hydrat* in zarten glänzenden weifsen Schuppen, wenn verdünntes Wasserstoffhyperoxyd (S. 211) mit Kalkwasser zusammenkommt. Ist unlöslich in Wasser; verhält sich sonst dem Bariumhyperoxyd (S. 406) analog. — Nicht officinell.

## Calcium und Stickstoff.

*Salpetersaurer Kalk (Calcaria nitrica).* Formel: Ca $\dot{O}$, $N_2 O_5$.

Findet sich als Auswitterung auf der Oberfläche der Erde, besonders in heifsen Ländern in Höhlungen auf Mauern, *Mauersalpeter*, *Kehrsalpeter*; ferner in einigem Quellwasser. — Bildet sich in den Salpeterplantagen. Man erhält ihn durch Zerlegen des kohlensauren Kalks mit Salpetersäure. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Er krystallisirt etwas schwierig aus der sehr concentrirten Lösung in langen regelmäfsig sechsseitigen Säulen. Zerfliefst schnell an der Luft; ist sehr löslich in Wasser, auch in Weingeist. Beim Erhitzen entwickelt er Sauerstoff und salpetrige Säure (S. 219); der partiell zerlegte Rückstand hat die Eigenschaft, durch Bestrahlung zu phosphoresciren; *Balduinischer Phosphor*. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt, verpufft er nur schwach. — Nicht officinell. Dient aber vorzüglich zur Bereitung des Salpeters im Grofsen; und kann zur Bereitung von salpetersaurem Eisenoxydul verwendet werden.

## Calcium und Chlor.

*Chlorcalcium (Calcium chloratum).* Formel: Ca $Cl_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Calcium | = 256,02 |
| 2 At. Chlor | = 442,65 |
| 1 At. Chlorcalcium | = 698,67 |

*Synonyme.* Geglühter salzsaurer Kalk, fixer Salmiak (Chloretum Calcii seu calcicum, Calcaria muriatica sicca, Sal Ammoniacum fixum) und

*Krystallisirtes Chlorcalcium (Calcium chloratum crystallisatum).* Formel: Ca $Cl_2$, $2 H_2 O + 4$ aq.

| | |
|---|---|
| 1 At. Chlorcalcium | = 698,67 |
| 2 At. Halhydratwasser | = 674,88 |
| 4 At. Krystallwasser | = 449,92 |
| 1 At. krystallisirtes Chlorcalcium | = 1373,55 |

*Synonyme.* Hydrochlorinsaurer Kalk, salzsaurer Kalk (Calcaria hydrochlorica, Hydrochloras Calcariae seu calcicus, Chloretum Calcii cum aqua).

Das Chlorcalcium war schon im 15ten Jahrhundert bekannt, aber erst im 18ten Jahrhundert lehrten *Bergman*, *Kirwan* und *Wenzel* es in seine Bestandtheile zerlegen. — Es findet sich im Meerwasser, in manchem Mineral- und Quellwasser.

§. 690. Man bereitet das Chlorcalcium selten durch unmittelbare Verbindung seiner Bestandtheile oder Zerlegen des kohlensauren Kalks mit Salzsäure, da es als Nebenprodukt bei Bereitung des reinen und kohlensauren Ammoniaks (S. 226 u. 326) häufig abfällt. Der bei diesen Arbeiten erhaltene Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, das Filtrat verdampft und geglüht. Am besten verfährt man, wenn der Rückstand mit kaltem Wasser durch längeres Stehen aufgeweicht (auf diese Art läfst er sich leicht aus den Retorten bringen), hierauf in einem eisernen Kessel mit hinreichend Wasser gekocht, filtrirt, zur Trockne verdunstet, und in einem Tiegel geschmolzen wird, bis sich nichts Flüchtiges mehr entwikkelt. Die Masse löst man nochmals in Wasser, filtrirt sie aufs Neue, verdampft und schmelzt sie in einem reinen Geschirr. Sie mufs noch warm in Stücke zerschlagen oder gepulvert und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Zusatz von etwas Salmiak verhindert die Bildung des basischen Salzes.

Löst man das Chlorcalcium in Wasser, verdampft die Lösung zur schwachen Syrupsdicke, und stellt sie in die Kälte, so erhält man das krystallisirte wasserhaltige Chlorcalcium. Dieses mufs ebenfalls (durch Einschlagen in Druckpapier, besser durch Stehenlassen über concentrirter Schwefelsäure) getrocknet und verschlossen an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

§. 691. Die *Eigenschaften* des Chlorcalciums sind: Es ist eine weifse, durchscheinende, feste Masse, von krystallinischem Gefüge, schmeckt erwärmend, herbe, bitter und scharf salzig, schmilzt leicht in der Rothglühhitze; ist feuerbeständig; beim Schmelzen an der Luft wird etwas Calcium oxydirt, während Chlor weggeht, das glühend geschmolzene reagirt deshalb stets alkalisch.

Das Chlorcalcium zerfliefst an der Luft; erhitzt sich stark mit Wasser, indem es sich damit verbindet. Die Auflösung liefert farblosdurchsichtige, regelmäfsig sechsseitige, zum Theil gestreifte Säulen, mit 4 bis 6 Flächen zugeschärft, häufig undeutliche lange spiefsige Krystalle, von 1,76 spec. Gew. — Diese schmelzen bei gelinder Wärme in ihrem Krystallisationswasser, verlieren bei 200° ⅔ Krystallisationswasser, beim Glühen 2 At. Halhydratwasser. Zerfliefsen sehr leicht an der Luft, lösen sich unter Erkältung in ½ Wasser von 0° R. und ¼ von 13°. Bringen, mit Eis oder Schnee gemengt, einen sehr hohen Kältegrad hervor (S. 93). Sind auch in Weingeist leicht löslich.

*Prüfung auf Reinheit.* Das Chlorcalcium mufs schön weifs seyn, sich, wie eben angeführt, leicht und vollständig in Wasser und Weingeist lösen, mit Kalk erhitzt kein Ammoniak entwickeln; Ammoniak darf keine Fällung bewirken. Mit Hydrothionsäure darf die Lösung sich nicht färben.

*Anwendung.* Innerlich in Wasser gelöst; es müssen die S. 417 angeführten Substanzen, welche die Kalksalze zerlegen, vermieden werden. — In der Pharmacie dient das Chlorcalcium zum Entwässern des Weingeistes und Aethers, Coniins, Nicotins u. s. w., wozu es jedoch nicht chemisch rein zu seyn braucht, ferner als Reagens auf Kleesäure und Traubensäure.

Das *basische Chlorcalcium* krystallisirt aus der heifsen überschüssigen Kalk enthaltenden Lösung des Chlorcalciums in zarten Prismen, die aus 1 At. Chlorcalcium, 3 At. Kalk und 15 At. Wasser ($Cl_2Ca + 3CaO, 15aq.$) bestehen; *Homberg's Phosphor* ist ein geschmolzenes Gemenge von Chlorcalcium mit Kalk, er besitzt die Eigenschaft, wenn er geglüht und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, im Dunkeln zu leuchten; — beide sind nicht officinell. — Der Rückstand von der Ammoniakbereitung ist eine solche Verbindung.

## *Unterchlorigsaurer Kalk (Calcaria hypo-chlorosa).*

Formel: $CaO, Cl_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalk | = | 356,02 |
| 1 At. unterchlorige Säure | = | 542,65 |
| 1 At. unterchlorigsaurer Kalk | = | 898,67 |

*Synonyme.* Bleichkalk, Chlorkalk, oxydirt salzsaurer Kalk, englisches Bleichpulver (Calcaria chlorata, oxymuriatica).

Von *Tennant* und *Macintosh* 1798 entdeckt.

§. 692. Reinen unterchlorigsauren Kalk erhält man durch Sättigen von Kalkmilch mit unterchloriger Säure. Das unter dem Namen *Chlorkalk, Bleichkalk* bekannte Präparat ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium, es wird erhalten, indem Chlorgas (nach S. 232 zu entwickeln) in trokkenes Kalkhydrat geleitet wird, so lange es dasselbe absorbirt. Anstatt gläserner kann man auch bleierne Gefäfse zum Entbinden und Absorbiren des Gases anwenden. Auch gufseiserne Gefäfse mit bleiernem Deckel und Röhren können zur Chlorentwickelung gebraucht werden. — Die Entwickelung des Chlorgases mufs nicht zu schnell getrieben werden, *damit keine Hitze entsteht.* Die Leitungsröhre mufs bis auf den Boden des Gefäfses reichen. Sie erweitert sich am besten trichterförmig nach unten, wozu ein eingepafster Retortenhals u. s. w. taugt. Man schüttet das feingesiebte Kalkpulver *ganz locker* in die Flasche, so dafs es die Röhre umgibt. — Der Kalk mufs wohl gelöscht seyn; am besten setzt man etwas mehr Wasser zu, als nöthig ist, und entfernt das überschüssige Wasser durch *gelindes* Erhitzen. Das Kalkhydrat darf nicht eine zu dicke Lage bilden. Gut ist es, das Pulver von Zeit zu Zeit zu wenden; auch trennt man es mittelst durchlöcherten Böden in mehrere Lagen, oder stöfst mittelst eines dicken abgerundeten Glasstabes, in Entfernungen von 2—3 Zoll, Löcher bis auf den durchlöcherten mit einem Leinenlappen bedeckten Boden, unter welchem die Röhre mündet. Das Gefäfs wird zweckmäfsig in ein anderes mit kaltem Wasser gesetzt. (Im Grofsen legt man das Kalkhydrat in eigenen festverschlossenen Kasten auf Bretter fachweise ausgebreitet und leitet so lange Chlor zu, bis dieses sich durch eine angebrachte Sicherheitsröhre einen Ausweg sucht; oder bis man ein gelbes Gas, welches den Raum erfüllt, wahrnimmt.) Nach *Labarraque* werden 20 Theile Kalkhydrat mit 1 Theil Kochsalz vermengt und Chlor zugeleitet (Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 37 u. 38). Besser ist der Zusatz von schwefelsaurem Natron. Es werden 2 Theile *ungelöschter* Kalk und 1¼ *krystallisirtes* Glaubersalz aufs innigste zu feinem Pulver gemengt (ebendas. Bd. 23. S. 118 und Bd. 25. S. 85).

*Erklärung.* Siehe die Bildung der unterchlorigen Säure S. 136.

§. 693. Die *Eigenschaften* des Bleichkalks sind: Es ist ein weifses Pulver, riecht schwach nach Chlor, schmeckt sehr schrumpfend bitter, wird an der Luft feucht und entwickelt (durch Einwirkung der Kohlensäure) Chlor. — Ist aber in der Regel eine basische Verbindung und enthält zum Theil 1 At. überschüssigen Kalk, welcher aber dem Produkt mehr Haltbarkeit gibt. — Diese Verbindung wird sehr leicht zerlegt; beim gelinden Erwärmen oder Kochen der wässerigen Lösung zur Trockne wird sie, ähnlich den übrigen unterchlorigsauren Alkalien, in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium verwandelt (die Erklärung s. S. 237), in stärkerer Hitze entwickelt sich Sauerstoffgas, und auf Zusatz jeder andern Säure, selbst Kohlensäure (s. o.) entwickelt sich Chlor; unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium werden hiebei vollständig zerlegt, das Calcium des Chlorcalciums oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure zu Kalk, das Chlor des Chlorcalciums und des unterchlorigsauren Kalks wird frei und entweicht, während die einwirkende Säure sich mit dem Kalk verbindet. — Er ist leicht löslich in Wasser, wobei der überschüssige Kalk zurückbleibt. Frei von überschüssigem Kalk und eine sehr concentrirte Auflösung erhält man, wenn 1 Theil Kalkhydrat mit 4 Theilen Wasser übergossen und so lange Chlorgas hineingeleitet wird, als sich noch auflöst. Die Flüssigkeit ist gelblich, riecht nach Chlor; entfärbt besonders bei Gegenwart von Säuren alle Pflanzenfarben, *Bleichflüssigkeit;* zerstört Miasmen und alle übeln Gerüche. (Diese bleichende u. s. w. Eigenschaft verdankt sie [so wie die übrigen unterchlorigsauren Alkalien S. 358 u. 387] dem freiwerdenden Chlor und dem Sauerstoff; ersteres verbindet sich mit dem Wasserstoff der farbigen Substanz, zerlegt wohl auch Wasser und bildet Salzsäure; der hiebei freiwerdende Sauerstoff zerstört die Farbe; ähnlich verändernd wirkt wohl Chlor auf übelriechende Substanzen und Miasmen, es entzicht ihnen Wasserstoff und zerstört sie.)

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Bleichkalk ist um so besser, je löslicher er in Wasser ist, doch darf er an der Luft nicht zerfliefsen. Die Flüssigkeit mufs sich als reine Bleichflüssigkeit verhalten. Man erkennt die Güte des unterchlorigsauren Kalks am besten an seiner entfärbenden Eigenschaft der Indigsolution. — Vergl. auch wässeriges Chlor (S. 234); *Gay-Lussac's* Chlorometer a. a. O. und Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII. S. 18, *Morins* und *Houton-Labillardiere's* Chlorometer s. im Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 179 und 181 und Bd. 25. S. 73; ferner *Marezeau* in Poggendorffs Annalen Bd. XXII. S. 273, *Rose* in dessen Handbuch der analytischen Chemie, 2te Aufl., Bd. 2. S. 464. und *Duflos* in *Schweigger* Bd. 63. S. 349.

*Anwendung.* Wie unterchlorigsaures Kali und unterchlorigsaures Natron (S. 358 u. 387). Der unterchlorigsaure Kalk dient vorzüglich dazu, um im Grofsen die schädlichen Ausdünstungen von Abtritten, Moorgründen, Leichen u. s. w. zu zerstören. Neuere Erfahrungen hierüber haben seine Vorzüglichkeit in dieser Hinsicht bewährt (vergl. Mag. f. Pharmacie, Bd. 12. S. 88 ff.); ferner (so wie unterchlorigsaures Natron) um den üblen Geruch der Fufsausdünstungen und stinkenden Athem zu vertilgen (Vorschrift zu Zeltchen hiezu nach *Deschamps* s. im Magazin für Pharm. Bd. 23. S. 54), gegen übelriechende (gangränöse, syphilitische u. s. w.) Geschwüre, Krätze, Scropheln; selbst bei Krebsgeschwüren und Pestbeulen, um die ansteckende Wirkung letzterer zu zerstören; und gegen Ansteckung durch Wuth- und Schlangengift. Auch innerlich werden diese Chlorverbindungen gebraucht. Man läfst im *sehr verdünnten Zustande* in

Verbindung mit Wasserdämpfen das Gas sogar Lungenschwindsüchtige einathmen. Die Chlorkalkflüssigkeit wird schon lange zum Bleichen von Leinwand, Papier u. s. w. verwendet. Dient zum Entfuseln des Branntweins; eine geringe Menge ist dazu hinreicheud. Auch um faules Wasser trinkbar zu machen, den Weinfässern den Schimmelgeruch zu nehmen, übelriechende Gemüse, Fleisch u. s. w. wieder geniefsbar zu machen; den Geruch bei Darmsaitenbereitung, auf Fischmärkten u. s. w. zu zerstören, auch um Wanzen und Flöhe zu vertreiben, Seidenraupen vor dem Verderben zu schützen, das Keimen zu befördern u. s. w. dienen Chlorräucherungen oder diese Chlorverbindungen; so wie unterchlorigsaurer Kalk zur Entwickelung von Chlor mit doppelt schwefelsaurem Kali (s. S. 234) angewendet wird. — Ueber die verschiedenen Bereitungsarten der unterchlorigsauren Verbindungen und ihre Anwendung s. besonders *Stratingh* über die Bereitung, die Verbindungen und Anwendung des Chlors, aus dem Holländischen übersetzt von *Kaiser*, Ilmenau 1829.

### *Chlorsaurer Kalk* (*Chloras calcicus*). Formel: $CaO, Cl_2O_5$.

Bildet sich (neben Chlorcalcium) bei mäfsigem Erhitzen des unterchlorigsauren Kalks (S. 419); wird rein erhalten beim Zusammenbringen von Chlorsäure mit Kalkhydrat. — Ein schwierig krystallisirendes, an der Luft zerfliefsendes, in Wasser und Weingeist sehr leichtlösliches Salz, von kühlendem, herb und bittern Geschmack. Verpufft schwach auf glühenden Kohlen (verhält sich übrigens wie die abgehandelten chlorsauren Alkalien). — Nicht officinell. Der unreine, noch Chlorcalcium haltende, chlorsaure Kalk dient aber zur Darstellung des chlorsauren Kali's (S. 359).

## *Calcium und Brom.*

*Unterbromigsaurer Kalk*, gemengt mit Bromcalcium, ferner *bromsaurer Kalk* verhalten sich den analogen Chlorverbindungen sehr ähnlich. — Bis jetzt ist keine dieser Verbindungen officinell.

## *Calcium und Iod.*

### *Iodcalcium* (*Calcium iodatum, Iodetum Calcii*), $CaI_2$,

wird (analog dem Iodkalium S. 362) durch Zusammenbringen von Hydriodsäure mit Kalkhydrat oder Zerlegen des Eiseniodürs mit Kalkmilch und Fällung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure erhalten. — Eine weifse, leicht schmelzbare Masse, die sich in der Hitze nur unter Luftzutritt zersetzt. Zerfliefst an der Luft. (Nach *Berzelius* existirt auch *doppelt Iodcalcium*, das in schwarzgrünen Krystallen anschiefst.) — Bei uns nicht officinell. In Frankreich fängt man an, es als Arzneimittel zu gebrauchen.

### *Unteriodigsaurer Kalk* (*Calcaria hypo-iodosa*). Formel: $CaO, IO_2$.

*Synonyme.* Iodkalk (Calcaria iodata). — Diese Verbindung erhält man, wenn Ioddämpfe über glühenden ätzenden Kalk geleitet werden, oder (neben Iodcalcium) durch anhaltendes Zusammenreiben von gleichen Atomen Iod und reinem trockenem Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. — Ein schwarzes Pulver von schwachem Geruch nach Iod und sehr herbem Geschmack; löst sich gröfstentheils leicht in Wasser als eine dunkelbraune Flüssigkeit. — Ist wohl analog dem Bleichpulver (S. 419) zusammengesetzt. — Wird überaus leicht zerlegt durch Säuren und Wärme, es entwickelt sich auch in letzterem Fall Iod, und bildet sich Iodsäure; daher bei Bereitung dieser Verbindung Wärme zu vermeiden ist. — Seit Kurzem wird der Iodkalk in hiesiger Gegend verschrieben.

*Iodsaurer Kalk* (*Calcaria iodica*), Formel: $CaO, I_2O_5$,

wird durch Zusammenbringen von Iodsäure mit Kalkhydrat und Wasser oder Zerlegen eines leichtlöslichen iodsauren Salzes, iodsauren Kali's (S. 365) oder Natrons (S. 390) durch ein leichtlösliches Kalksalz erhalten. — Ein weifses, körniges Pulver, oder als vierseitige Säulen (?) krystallisirend; sehr schwerlöslich in Wasser; verpufft auf glühenden Kohlen. — Verhält sich übrigens den andern iodsauren Salzen analog. — Bei uns nicht officinell. Aber in Frankreich wird es als Arzneimittel angewendet, dagegen bei uns die vorhergehende Verbindung fälschlich als *iodate de chaux* eingeführt wurde.

## *Calcium und Fluor.*

### *Fluorcalcium* (*Calcium fluoratum*). Formel: $CaF_2$.

*Synonyme.* Flufsspath (Spathum fluoris, Fluoretum Calcii).

Findet sich ziemlich häufig im Mineralreich; bildet sich beim Vermischen eines löslichen Kalksalzes mit einem fluorwasserstoffsauren Salze. — Der natürlich vorkommende Flufsspath krystallisirt in mehr oder weniger durchsichtigen, wasserhellen oder mannigfach gefärbten, glasglänzenden Würfeln und Octaedern von 3,15 spec. Gew.; das künstliche Fluorcalcium ist ein weifses Pulver. Er ist geschmacklos, unlöslich in Wasser; phosphorescirt zum Theil beim gelinden Erhitzen (einige Arten Flufsspath auch durch Bestrahlung); in stärkerer Hitze zerspringt er und schmilzt zuletzt, ohne sich zu verflüchtigen. — Vitriolöl bildet damit in der Kälte eine dicke, zähe, klare Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und Flufssäure entwickelt, bei Gegenwart von Kieselerde Fluorsiliciumgas (S. 338). — Nicht officinell. Die Anwendung desselben zur Darstellung der Flufssäure und Fluorsiliciumwasserstoffsäure, so wie auf Glas zu ätzen, wurde S. 259 und 339 angeführt.

## *Calcium und Schwefel.*

### *Schwefelcalcium* (*Calcium sulphuratum*). Formel: $CaS$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Calcium | = 256,02 |
| 1 At. Schwefel | = 201,17 |
| 1 At. Schwefelcalcium | = 457,19 |

*Synonyme.* Schwefelkalk, kalkerdige Schwefelleber (Calcaria sulphurata, Sulphuretum Calcii seu calcicum, Hepar sulphuris calcareum).

Die Auflösung des Schwefels in Kalk und Wasser kannte man schon zu Ende des 17ten Jahrhunderts. *Canton* verfertigte 1768 den nach ihm benannten Leuchtstein (Schwefelcalcium) durch Glühen des Schwefels mit Austerschalen. Die Natur dieser Verbindung, welche man früher für Schwefelkalk hielt, wurde aber erst durch *Vauquelin* 1818, und später durch *Berzelius* genau dargethan (*Schweigger's* Journal, Bd. 24. n. n. R. Band 4).

§. 694. Reines Schwefelcalcium erhält man zum pharmaceutischen Gebrauche am einfachsten durch Glühen von schwefelsaurem Kalk in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel oder, etwas unreiner, durch Glühen des mit Kohle gemengten Gypses. Man mache ein *höchst inniges Gemenge* von 4 Th. gebranntem Gyps und 1 Th. Kohlenpulver aus leichtem Holz, stampfe dieses fest in den Tiegel, den man mit einem Ziegelstück bedeckt und mit Lehm verstreicht, oder nehme ein gufseisernes Gefäfs, und gebe nach und nach bis zum Hellrothglühen verstärktes Feuer, mit welchem eine Stunde lang angehal-

ten wird, worauf man den Tiegel aus dem Feuer nimmt. Oder man verfertige aus einem Gemenge von 4 Theilen gebranntem Gyps, 1 Theil Kohlenpulver und $\frac{1}{2}$ Theil Roggenmehl mit Wasser einen Teig, woraus Kugeln geformt werden, die nach völligem Austrocknen zwischen Kohlen geschichtet, durchglüht werden, wobei man ganz so verfährt, wie bei Schwefelbarium (S. 410) angeführt ist. Gibt ein vorzügliches Produkt. — Man bereitet auch die officinelle Verbindung durch Glühen von gleichen Theilen Kalkhydrat und Schwefel, oder 2 Theilen kohlensaurem Kalk und 1 Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Schwefel und Kalk werden innig gemengt, fest in den Tiegel eingestampft, und derselbe wie angezeigt verwahrt. Man gibt anfangs gelindes Feuer; wenn der Tiegel glüht, wird die Hitze rasch vermehrt und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde starke Rothglühhitze gegeben. Man nimmt jetzt den Tiegel aus dem Feuer und läfst erkalten (damit alles wohl durchglühe, darf nicht zu viel, höchstens 2 Pfund, Gemenge, besser weniger, in einem Tiegel geglüht werden). Das Produkt mufs sogleich in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. — (*Canton's* Phosphor wird durch einstündiges Glühen mit Schwefel geschichteter gebrannter Austerschalen bereitet.)

Die Aetiologie ist der (S. 368) bei Schwefelkalium angegebenen gleich. Bei der Reduction des Gypses durch Kohle wird Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet, und der Schwefel tritt mit Calcium zu Schwefelcalcium zusammen; beim Erhitzen von Schwefel und Kalk bildet sich Schwefelcalcium und Gyps. Des Calcium kann aber beim Glühen nur 1 At. Schwefel aufnehmen, der (mit Vorsatz) überschüssig zugesetzte entweicht daher.

§. 695. Das Schwefelcalcium hat folgende *Eigenschaften:* Es ist ein gelblich oder graulich weifses, im reinsten Zustande ganz weifses, häufig aber auch röthliches (zuweilen von Schwefelmangan [?] bräunlich gefärbtes) Pulver; geruchlos (an feuchter Luft riecht es bald nach Hydrothionsäure); schmeckt kaustisch, schweflig. In verschlossenen Gefäfsen feuerbeständig. Auch bei Luftzutritt verwandelt es sich nur höchst langsam in unterschwefligsauren Kalk. Dem Sonnenlicht ausgesetzt leuchtet es im Dunkeln. Das mit Schwefel und Kalk bereitete enthält immer eine veränderliche Menge (eigentlich auf 3 At. $CaS$, 1 At. $CaO, SO_3$) schwefelsauren Kalk und zum Theil mehr oder weniger freien Kalk. — Säuren entwickeln daraus Hydrothionsäure. — In Wasser ist es sehr schwer löslich, erfordert gegen 500 Theile, die Lösung ist farblos (zum Theil mit Gyps vermengt), schmeckt schrumpfend hepatisch. Läfst sich, wie das Kalkhydrat, unter der Luftpumpe in weifsen Blättchen krystallisiren.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Schwefelcalcium mufs, mit einer starken Säure übergossen, rasch viele Hydrothionsäure, keine Kohlensäure entwickeln. — Das aus Gyps und Kohle bereitete ist am besten.

*Anwendung.* Innerlich in Pulverform oder in Wasser gelöst, äufserlich zu Bädern, mit Zusatz von Säuren. Dient ferner zur Bereitung der Hahnemann'schen Weinprobe (S. 280), und der künstlichen Schwefelwässer (S. 278).

§. 696. Das *wässerige Schwefelcalcium,* so wie der reine Kalk verbinden sich auf nassem Wege mit noch mehr Hydrothionsäure; man erhält *wasserstoffschwefeliges Schwefelcalcium,* auf die beim Kali (S. 367) oder Baryt (S. 411) angegebene Art; eine farblose Flüssigkeit, die sich wie das

doppelt Schwefelkalium oder -Barium verhält. Es verbindet sich auch mit noch mehr Schwefel, es kann nämlich der Kalk auf nassem Wege ebenfalls 5 Atome Schwefel aufnehmen, das Produkt ist die höchste Schweflungsstufe des Calciums, welche durch anhaltendes Kochen von 1 Th. Kalkhydrat oder Schwefelcalcium mit 2½ Theilen Schwefel und 16 Theilen Wasser erhalten wird. — Eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche sich der (S. 368) beschriebenen Kalischwefelleberlösung gleich verhält. Die concentrirte Flüssigkeit krystallisirt, wenn sie einige Monate in verschlossenen Gefäfsen hingestellt wird; es setzen sich hyacinthrothe vier- und regelmäfsig sechs-seitige Säulen ab, mit 2 Flächen zugeschärft. Sie bestehen nach *Herrschel* aus doppelt Schwefelcalcium, verbunden mit 3 At. Wasser ($CaS_2 + 3aq.$). — Man kann diese Flüssigkeit auf Schwefelmilch benutzen (siehe jedoch die S. 264 gemachte Bemerkung).

### *Schwefelsaurer Kalk (Calcaria sulphurica).*

Formel: $CaO, SO_3, H_2O + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalk | = | 356,02 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,16 |
| 1 At. Halhydratwasser | = | 112,48 |
| 1 At. Krystallisationswasser | = | 112,48 |
| 1 At. schwefelsaurer Kalk | = | 1082,14 |

*Synonyme.* Gyps, Selenit (Sulphas Calcariae seu calcicus, Gypsum, Selenites).

Obgleich der schwefelsaure Kalk seit den ältesten Zeiten bekannt ist, so lehrten doch erst *Duclos*, *Marggraf*, *Pott*, *Macquer* und *Bergman* im 18ten Jahrhundert seine Bestandtheile kennen. — Er findet sich sehr häufig im Mineralreich, als gemeiner Gyps, Marienglas, Alabaster u. s. w., häufig auch in Quell- und Mineral-Wasser gelöst. Im wasserleeren Zustande als Anhydrit.

§. 697. Der schwefelsaure Kalk wird nicht selten als Nebenprodukt bei pharmaceutischen Arbeiten erhalten, z. B. bei Bereitung der Phosphorsäure aus Knochen (S. 295), bei Bereitung der Weinsäure u. s. w.

§. 698. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Kalks sind: Der natürlich vorkommende wasserleere (Anhydrit, s. Bd. 2) krystallisirt in meistens farblosdurchsichtigen geraden rectangulären Säulen und deren Abänderungen, von 2,8 specifischem Gewicht. — Der wasserhaltende (Gyps u. s. w., s. Bd. 2) bildet farblosdurchsichtige Krystalle, deren Kernform die schiefe rectanguläre Säule ist; gewöhnlich geschobene vierseitige Tafeln (*Marienglas, Fraueneis, Glacies Mariae, Lapis Specularis*), ungleich sechsseitige Säulen und deren Abänderungen. Der künstliche ist ein weifses Pulver, oder in feinen Nadeln krystallisirt. Specifisches Gew. 2,2 bis 2,4. Schmeckt fade erdig. — Der Gyps läfst sein Krystallwasser bei 100° im luftleeren Raume, sein Halhydratwasser bei 140° fahren, und zerfällt zu einem zarten Pulver, *gebrannter Gyps (Gypsum ustum)*. Der entwässerte Gyps

ist feuerbeständig, sehr schwer schmelzbar. Wird der nicht zu stark geglühte mit Wasser zu Brei angerieben, so erhärtet er in kurzer Zeit, ohne dafs sich jedoch viel Wärme entwickelt, zu einer festen zusammenhängenden Masse. Dient deshalb zu Gypsfiguren u. s. w. Doch darf er nicht zu stark geglüht werden. (Der sehr stark geglühte künstliche, so wie der natürliche [Anhydrit] bindet nur sehr langsam Wasser.) Er ist in ungefähr 460 Theilen kaltem und eben so viel heifsem Wasser löslich; unlöslich in Alkohol. Auch der ungebrannte Gyps erhärtet, wenn er mit Auflösungen vieler Salze befeuchtet wird, die sein Halhydratwasser abscheiden und ersetzen, indem sie mit ihm sich zu Doppelsalzen verbinden.

*Anwendung in der Pharmacie.* Der Alabaster, Fasergyps und Marienglas werden zuweilen noch in der Thierarzneikunde verwendet. — Feiner künstlich bereiteter Gyps geht auch als Malerfarbe unter dem Namen *Wienerweifs.* Die übrige Anwendung s. Bd. 2.

## *Calcium und Phosphor.*

*Phosphor-Calcium* wird (neben phosphorsaurem Kalk) erhalten, wenn Phosphordämpfe über glühenden Kalk geleitet werden. Chocoladebraune Masse, die, in Wasser geworfen, sich entzündet, durch Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas. — Nicht officinell.

*Unterphosphorigsaurer Kalk* bildet sich analog dem unterphosphorigsauren Kali (S. 372) beim Erhitzen von Phosphor, Kalk und Wasser, wobei sich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas (S. 299) entwickelt. Bildet ansehnliche luftbeständige Krystalle. (Die anderweitigen allgemeinen Eigenschaften s. S. 293.) — Nicht officinell. — Eben so wenig

*Phosphorigsaurer Kalk*, welcher schwerlöslich ist in Wasser, übrigens sich dem Kalisalz (S. 372) analog verhält.

## *Phosphorsaurer Kalk (Calcaria phosphorica, Subphosphas calcicus).* Formel: $8\,CaO + 3\,P_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 8 At. Kalk | = | 2848,16 |
| 3 At. Phosphorsäure | = | 2676,85 |
| 1 At. basisch phosphorsaurer Kalk | = | 5525,01 |

*Scheele* entdeckte 1769 den phosphorsauren Kalk in den Knochen. Er macht die Hauptmasse der thierischen Knochen aus; kommt im Mineralreich als Apatit vor.

§. 699. Der Kalk bildet mit der Phosphorsäure mehrere Verbindungsstufen, nämlich *basische, neutrale* und *saure,* von denen aber nur eine im unreinen Zustande, die *Knochenasche, Knochenerde,* gewöhnlich *weifsgebranntes Hirschhorn* (*cornu Cervi ustum album*) genannt, officinell ist. Der natürlich vorkommende phosphorsaure Kalk, Apatit etc., enthält $P_2O_5 + 3\,CaO$.

Man erhält die weifsgebrannten Knochen meistens im Grofsen, indem die bei der Salmiakbereitung abfallende Knochenkohle (S. 321) so lange zwischen Kohlen geglüht wird, bis sie auch im Innern vollkommen weifs ist.

§. 700. Die *Eigenschaften* der Knochenasche sind: Eine weiſse, klingende, leicht pulverisirbare Masse, von der Structur der Knochen, woraus man sie erhielt (die Krystallform des Apatits siehe Bd. 2); geschmacklos, unlöslich in Wasser; sehr schwer schmelzbar, feuerbeständig. — Die weiſsgebrannten Knochen enthalten auſser phosphorsaurem Kalk (Ochsenknochen 90,7 pCt.), 2 — 4 pCt. kohlensauren Kalk, ½ bis 1 pCt. Bittererde und eine Spur Fluorcalcium, auch anhängendes Kochsalz, phosphorsaures und kohlensaures Natron, wovon sie nach S. 342 mit schwach angesäuertem Wasser befreit wird). — Schwefelsäure zersetzt den phosphorsauren Kalk, unter Bildung von Gyps und Abscheidung von Phosphorsäure. In Salpeter- und Salzsäure ist sie leicht auflöslich; Aetzammoniak schlägt sie wieder unverändert aus der Auflösung nieder.

*Anwendung.* Knochenasche dient in der Pharmacie zu Zahnpulver (präparirt Hirschhorn), zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure (S. 289 und 295).

*Einfach, anderthalb* und *doppelt phosphorsaurer Kalk,* von welchen die erste Verbindung auch unlöslich in Wasser, die zweite theilweise und die dritte vollständig und leicht löslich in Wasser ist, und stark sauer schmeckt und reagirt, — sind nicht officinell. Die verglaste kalkhaltige (Pyro-) Phosphorsäure, welche man bei unvollständiger Zerlegung der Knochenasche als ein leicht schmelzbares, an der Luft Feuchtigkeit anziehendes Glas erhält, gehört aber hieher. — Wenn man zur Zerlegung der Knochen nur so viel Schwefelsäure zugesetzt hat, als nöthig ist, um ⅞ des darin enthaltenen Kalkes in Gyps zu verwandeln, auf 100 Theile Knochen 60 Theile Schwefelsäure, so erhält man einen sauren phosphorsauren Kalk, welcher auf 1 Atom Phosphorsäure 1 Atom Kalk und 2 Atome Wasser enthält, derselbe ist unkrystallisirbar, vor dem Glühen zerflieſslich zu einem sehr sauren Syrup. Die merkwürdigste Veränderung geht damit beim Schmelzen in der Glühhitze vor sich. Ohne hierbei etwas anderes als Wasser zu verlieren, verwandelt er sich in ein farbloses sehr durchsichtiges *vollkommen* geschmackloses und unlösliches Glas, das phosphorsaure Salz geht hierbei in metaphosphorsaures über. Hat man mehr Schwefelsäure angewandt, so ist das Glas nach dem Schmelzen mehr oder weniger löslich.

## *Calcium und Arsen.*

*Arsencalcium* bildet sich (mit arsensaurem Kalk), wenn Arsendämpfe über glühenden Kalk geleitet werden. — Eine schwarze Masse, die von Wasser langsam unter Entwickelung von (Arsen-?) Wasserstoff zerlegt wird.

*Arsenigsaurer Kalk* und *arsensaurer Kalk* bilden sich beim Zusammenkommen von arseniger oder Arsensäure mit Kalk, Kalkwasser oder einem löslichen arsenigsauren und arsensauren Salz mit einem löslichen Kalksalz. Letzterer findet sich auch natürlich als Pharmacolith (s. Bd. 2), zum Theil in nadel- und haar-förmigen Krystallen. Die künstlichen Verbindungen sind weiſse Pulver, unlöslich oder kaum löslich in Wasser. (Hierauf gründet sich die Anwendung des Kalkwassers als Reagens auf Arsen S. 306.) Die Verbindungen werden aber durch überschüssige arsenige, Arsen- und andere Säuren, Salpeter-, Salz-, Essig-Säure u. s. w., *nicht* durch überschüssiges Kalkwasser und andere fixe Alkalien wieder aufgelöst, es sey denn, die Flüssigkeit enthalte zugleich *Ammoniak* oder *Ammoniaksalz,* in welchem Fall der Niederschlag, wenn er *arsenigsaurer*

*Kalk* ist, wieder verschwindet, *Giseke;* (daher die arsenhaltige Solution weder sauer reagiren, noch ammoniakhaltig seyn darf, wenn die Probe mit Kalkwasser angewendet wird). Diese Niederschläge, so wie der Pharmacolith, sind basische Salze, welche den analogen phosphorig- und phosphor-sauren gleich zusammengesetzt sind. — Es existiren ferner *neutrale* und *saure* Verbindungen der Arsensäure mit Kalk, die sich wie die analogen phosphorsauren verhalten. Hierauf beruht die Wirkung der Ammoniaksalze auf basisch arsenigsauren Kalk. Es bildet sich nämlich, unter Ausscheidung von etwas Ammoniak, leichtlöslicher saurer arsenigsaurer Kalk. — Kommt aber die Lösung eines Ammoniaksalzes mit arsensaurem Kalk zusammen, so entsteht ein unlösliches Doppelsalz in Krystallen, aus Arsensäure, Kalk und Ammoniak bestehend Daher Ammoniaksalze, in Verbindung mit Kalk, zur Trennung der arsenigen Säure von Arsensäure angewendet werden können; *Wach.* — Keine dieser Verbindungen sind officinell. Alle sind heftige Gifte.

## *Calcium und Kohlenstoff.*

### *Kohlensaurer Kalk* (*Calcaria carbonica*). Formel: $CaO, CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kalk | = | 356,02 |
| 1 At Kohlensäure | = | 276,44 |
| 1 At. kohlensaurer Kalk | = | 632,46 |

*Synonyme.* Carbonas Calcariae, seu calcicus.

Diese allgemein bekannte Verbindung, deren Natur *Black* (s. Kalk S. 415) zuerst darthat, findet sich überaus häufig. Im Mineralreich als Kalkspath, Marmor, Kreide, gemeiner Kalkstein, Tropfstein u. s. w. Im Thierreich macht er die Hauptmasse der Schalthiergehäuse (Austern u. s. w.) aus; die Krebssteine, Eierschalen, sind gröfstentheils kohlensaurer Kalk. — Die Kohlensäure geht mit dem Aetzkalk nur bei Gegenwart von Wasser in Verbindung.

**§. 701.** Zum pharmaceutischen Gebrauch sind die *Kreide* (*Creta*), der *weifse Marmor*, die *Austerschalen* und *Krebssteine* hinreichend rein. Sie werden aber noch, wenn es nöthig ist, von den ihnen mechanisch anhängenden Unreinigkeiten, die Kreide durch Schlämmen (S. 132), die Austerschalen und Krebssteine durch Kochen mit Wasser u. s. w. gereinigt, gepulvert oder präparirt (S. 131). Künstlichen kohlensauren Kalk erhält man durch Zerlegung eines Kalksalzes mit kohlensaurem Kali oder Natron; oder durch Zerlegung dieser Salze mit reinem Kalk (S. 415 u. s. w.) und hinreichendes Auswaschen des erhaltenen unlöslichen Rückstandes.

**§. 702.** Die *Eigenschaften* des kohlensauren Kalks sind: Der Kalkspath krystallisirt in wenig harten, farblosdurchsichtigen Krystallen, in mehreren 100 Abänderungen, deren Kernform ein stumpfes Rhomboeder ist; er bricht die Lichtstrahlen stark doppelt (isländischer Doppelspath). Spec. Gewicht 2,7. (Ueber die verschiedenen Arten des natürlichen kohlensauren Kalks siehe noch Bd. 2.) Der künstliche kohlensaure Kalk ist ein weifses Pulver; geschmacklos. — Nach *Pelouze* existiren auch zweierlei Verdungen des kohlensauren Kalks *mit Krystallwasser.* Man erhält die eine, wenn eine concentrirte Lösung von ätzendem Kalk in ziemlich concentrirtem Zuckerwasser bei niederer Temperatur der Luft ausgesetzt wird Ein in spitzen Rhomboedern krystallisirendes Salz, welches *5 At. Wasser* enthält. Es verliert dieses

Wasser schon bei 24° R. Alkohol, selbst in kochendem Zustande, entzieht ihm aber nur 2 At. und läfst ein Salz zurück, welches *3 At Wasser* enthält. Letzteres verliert aber sein Wasser beim Erwärmen eben so schnell, wie das andere. — Gummi, Stärke- und Milchzuckerlösung verhalten sich mit Kalk der Zuckerlösung ähnlich. — Vergleiche noch Annalen der Pharmacie, Band 2. Seite 228.) In einem Gasstrom bis zum Glühen erhitzt läfst er die Säure fahren (s. S. 415). — In Wasser ist er kaum löslich. Er erfordert gegen 1600 Theile reines Wasser. Reichlicher löst er sich in kohlensaurem Wasser (S. 318). Daher wird Kalkwasser mit kohlensaurem Wasser anfangs getrübt, bei mehr Zusatz von Kohlensäure hellt es sich wieder auf. (Die Lösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser röthet vorübergehend Lakmus, färbt aber Fernambuk violett, Kurkuma- und Rhabarberpapier braun.) Auf diese Art ist der kohlensaure Kalk in dem meisten Quellwasser und in den Mineralwässern gelöst. Hinstellen an die Luft oder Erhitzung, oder Zusatz von Kalkwasser, macht die Kohlensäure entweichen, und der gelöste kohlensaure Kalk fällt nieder, daher trübt sich das meiste Quellwasser beim Erhitzen, und setzt kohlensauren Kalk (*Kesselstein, Pfannenstein, Wasserstein*) ab. — Entstehung des Tropfsteins.

*Medicinische und pharmaceutische Anwendung.* Der kohlensaure Kalk wird als Pulver innerlich gegeben (lapides Cancrorum ppti etc.); in der Pharmacie dient er zu mehreren Präparaten.

## *Calcium und Boron.*

*Boraxsaurer Kalk*, der ein in Wasser schwerlösliches weifses Salz bildet, ist nicht officinell.

## *Calcium und Silicium.*

*Kieselsaurer Kalk.* Diese Verbindung findet sich natürlich als *Wollastonit* (siehe Bd. 2) und ist Bestandtheil vieler andern Mineralien. Die Kieselerde zeigt überhaupt grofse Affinität zu Kalk. Gleiche Theile Kieselerde und Kalk schmelzen in der Hitze zu einer weifsen, durchscheinenden, glasartigen Masse. — Auf nassem Wege verbindet sich der Kalk mit Kieselerde zu einer in Wasser unlöslichen, an der Luft nach und nach sich erhärtenden Masse (*Mörtel, Speifs*, verschiedene Arten: *Luft-, Wasser-* oder *hydraulischer Mörtel.* — Vergl. hierüber vorzüglich *Fuchs* im Repertorium für die Pharmacie Bd. XXXV. S. 25 und *Dumas* Handbuch der angewandten Chemie Bd. 2. S. 521). — Selbst kieselhaltigem Kali und Natron entzieht der Kalk die Kieselerde, und dient darum zur Reinigung derselben. Man erhält nämlich aus kieselhaltigem Kali und Natron nach der S. 350 und 384 angeführten Art mit überschüssigem Kali reines Aetzkali oder Natron, ebenso braucht der anzuwendende Kalk nicht kieselfrei zu seyn; denn es entsteht eine mörtelartige, in der Länge ganz unlösliche Verbindung, und das Aetzkali oder Natron ist ganz kieselerdefrei; *Döbereiner.* Eine Verbindung von Kalk mit Thonerde und Kieselsäure bildet den hydraulischen Kalk, er erhärtet unter Wasser, indem er eine Portion davon aufnimmt und damit (wie gebrannter Gyps) krystallisirt. — Auf trockenem Wege nimmt kieselerdehaltiges Kali (oder Natron) durch Schmelzen viel Kalk auf, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Es gewinnt vielmehr an Härte. Das meiste Glas enthält darum mehr oder weniger Kalk. Hierher gehört besonders das *Kronglas (Crown-Glas), Böhmische Glas, Bouteillenglas, Fensterglas, Spiegelglas* u. a. (Ueber Glasbereitung vgl. auch *Dumas* angewandte Chemie Bd. 2. S. 579 und *Faraday's* Abhandlung über Bereitung eines Glases zu optischen Versuchen in *Poggendorff's* Annalen Bd. XVIII. S. 515.)

### *Calcium und Alumium.*

Auch gegen Alaunerde zeigt der Kalk nicht unbeträchtlich Affinität; in der Glühhitze lassen sich 1 Theil Alaunerde mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Theil Kalk zusammenschmelzen. — Auf nassem Wege bilden beide eine unauflösliche Mörtel-ähnliche Verbindung; es entzieht der Kalk auch dem Kali und Natron die Alaunerde, und man erhält auch aus alaunerdehaltigen Alkalien ein alaunerdefreies Kali und Natron, wenn bei Bereitung des Aetzkali's oder Natrons überschüssiger Kalk zugesetzt wird. Eben so braucht der anzuwendende Kalk nicht thonfrei zu seyn; *Döbereiner.*

## *V. Magnium.* Symb. Mg.

Atomgew. = 158,35.

*Synonyme.* Magnesium, Talcium.

Das Magnium wurde 1808 von *Davy* wie das Barium u. s. w. erhalten. *Bussy* erhielt es 1828 durch Erhitzen des Chlormagniums mit Kalium, welche Darstellungsart er später mehr vervollkommnete. — Es findet sich im Mineralreich als Oxyd mit Wasser, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure, theils im gelösten Zustande oder fest, mit Kieselerde u. s. w. verbunden in mehreren Steinen, Talk, Speckstein u. s. w. Im organischen Reiche an Phosphorsäure und organische Säuren gebunden.

§. 703. Man erhält das Magnium nach *Bussy* (analog dem Alumium S. 340) durch Zerlegung des Chlormagniums (S. 431) mit Kalium oder Natrium in der Hitze. Man bringt etwas Kalium oder Natrium auf den Boden eines kleinen Porcellantiegels, bedeckt es mit groben Stücken von Chlormagnium, und erhitzt es nach und nach zum schwachen Glühen, bis eine schwache Verpuffung eintritt. Es bildet sich Chlorkalium, und Magnium scheidet sich aus. Durch Waschen mit Wasser, zuletzt mit Weingeist, entfernt man das Chlorkalium. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist ein silberweifses, stark glänzendes Metall, weich und hämmerbar, schwerer als Wasser, schmelzbar bei nicht sehr hoher Temperatur, in der Weifsglühhitze flüchtig.

### *Magnium und Sauerstoff.*

*Magnesia, Bittererde.* Formel: $MgO$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Magnium | = | 158,35 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Magnesia | = | 258,35 |

*Synonyme.* Magniumoxyd, Talkerde, gebrannte Magnesia (Oxydum magnesicum, Magnii seu Magnesii, Magnesia usta, Terra muriatica).

*Black* lehrte 1755 zuerst den Unterschied zwischen Kalk und Magnesia, so wie die Darstellung derselben aus kohlensaurer.

§. 704. Das Magnium bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich unverändert, nur mit der Zeit wird die Oberfläche etwas matt; an feuchter Luft aber überzieht es sich mit einem weifsen Pulver. Erhitzt man es unter Luftzutritt, so verbrennt es mit sehr glänzendem Licht unter Funkensprühen, wie Eisen in Sauerstoff (S. 199), zu Mag-

nesia. Reines luftfreies Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf das Magnium; selbst beim Kochen entwickeln sich nur einige Gasblasen, verdünnte Säuren greifen es aber rasch an und entwickeln Wasserstoff. Auch einige Salze bewirken die Zerlegung des Wassers durch Magnium, wobei sich Magnesia bildet.

Die Magnesia erhält man durch Glühen der kohlensauren Magnesia in einem bedeckten Gefäfse, bis sie nicht mehr mit Säuren braust. Die kohlensaure Magnesia bedarf keine so starke Hitze wie der kohlensaure Kalk zur Verjagung der Säure. Auch um sie recht locker zu erhalten darf die Hitze nicht zu sehr gesteigert werden.

§. 705. Die *Eigenschaften* der reinen (gebrannten) Magnesia sind: Sie ist ein zartes, sehr lockeres, weifses Pulver von 2,3 spec. Gewicht; geschmacklos; reagirt, mit Wasser befeuchtet, auf Pflanzenfarben sehr schwach alkalisch. Bläut nämlich geröthetes Lakmuspapier und röthet Rhabarberpapier u. s. w. Ist feuerbeständig, bei sehr hohen Temperaturen flüchtig; schmilzt nur in der durch Sauerstoff oder Knallgas angefachten Hitze oberflächlich. Beim starken Glühen wird sie schwerer, im Anfühlen salbenartig.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Die reine Magnesia mufs blendend weifs, sehr locker und geschmacklos seyn. Darf sich mit Wasser nicht merklich erhitzen, und durch dasselbe keine salzigen Theile ausziehen lassen, in der Hitze sich nicht verändern; in verdünnter Schwefelsäure mufs sie sich ohne Brausen leicht und vollständig auflösen, die neutrale, etwas verdünnte, mit Salmiaklösung versetzte Lösung darf durch kleesaure Alkalien nicht getrübt werden.

*Medicinische Anwendung.* Die Magnesia wird in Pulverform als Absorbens gegeben.

## *Magnesia und Wasser.*

*Magnesiahydrat (Hydras magnesicus).* Formel: $MgO, H_2O$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Magnesia | = 258,35 |
| 1 At. Wasser | = 112,48 |
| 1 At. Magnesiahydrat | = 370,83 |

§. 706. Die Magnesia erhitzt sich kaum merklich mit Wasser und löst sich nur in 16000 Theilen desselben (nach *Fyfe* in 5000 Theilen kaltem und 36000 Theilen kochendem Wasser, ist also, wie der Kalk, löslicher in der Kälte, als in der Hitze), sie verbindet sich damit zu einem *Hydrat* (welches auch natürlich vorkommt), wenn die wässerige Lösung eines Magnesiasalzes mit einem Alkali gefällt wird. Man bereitet es durch Niederschlagung der schwefelsauren Magnesia (Bittersalz) in ihrem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser gelöst, mit wässeriger (Aetz-) Kalilösung, Aussüfsen des erhaltenen Präcipitats und Trocknen in gelinder Wärme. — Es ist ein weifses Pulver, oder, wenn es etwas schnell durch Wärme ausgetrocknet wurde, eine durch-

scheinende, lose zusammenbackende Masse. (Das natürliche Hydrat ist eine weiche, weifse, durchscheinende, perlmutterglänzende, blätterige Masse von 2,35 spec. Gewicht; krystallisirt zum Theil in sechsseitigen Tafeln.) — Läfst das Wasser noch unter der Glühhitze fahren. Verhält sich sonst wie die reine Magnesia, nur dafs es leichter in Säuren löslich ist. Darum es auch *Döbereiner* anstatt der gebrannten Magnesia als Arzneimittel vorschlägt.

§. 707. Mit Säuren bildet die Magnesia die *Magnesia-Salze.* Die Magnesia hat geringere Verwandtschaft zu den Säuren als die abgehandelten Alkalien (ausgenommen Ammoniak). Sie neutralisirt sie aber noch vollständig, und bildet damit zum Theil in Wasser lösliche, bitterschmeckende Neutralsalze. Mehrere Magnesia-Salze sind in Wasser unlöslich. Kali und Natron zerlegen die (löslichen) Magnesia-Salze vollständig, Ammoniak nur partiell; einfach kohlensaures Kali und Natron schlagen in der Kälte nur einen Theil kohlensaure Magnesia nieder, in der Hitze (fast) alle. Die in der Kälte erhaltenen Niederschläge verschwinden bei gehöriger Verdünnung auf Zusatz von hinreichend Salmiaklösung meistens vollständig. Beim Erhitzen erscheinen sie wieder, bis auf den mit Ammoniak bewirkten, und eine mit hinreichend Salmiak versetzte Lösung eines Magnesiasalzes wird durch Aetzammoniak nicht gefällt. Doppelt kohlensaures Kali trübt die kalte Lösung eines Magnesiasalzes nicht; beim Erhitzen wird kohlensaure Magnesia gefällt. Borax fällt die Magnesiasalze auch nur in der Hitze, und phosphorsaures Natron nur die sehr concentrirte Lösung, die verdünnte aber bei Zusatz von Ammoniak; die übrigen officinellen Mineralsäuren und deren lösliche Salze fällen sie nicht. Kleesäure bewirkt keinen Niederschlag, neutrale kleesaure Alkalien erst nach einigen Stunden, Salmiak verhindert die Fällung ebenfalls. Weinsäure und deren Salze verhalten sich eben so. Mit den übrigen Alkalien verbinden sie sich öfters zu Doppelsalzen. Vor dem Löthrohr färben sich die mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchteten Magnesiasalze roth.

### *Magnium und Stickstoff.*

*Salpetersaure Magnesia,* $MgO, N_2O_5$, findet sich zum Theil häufig in den Salpeterplantagen. — Krystallisirt in Verbindung mit Wasser in rhombischen Säulen oder Nadeln, schmeckt sehr bitter, zerfliefst äufserst schnell an der Luft; ist auch löslich in Alkohol. Verhält sich übrigens den andern salpetersauren Alkalien analog. — Dient im Grofsen, in Verbindung mit andern salpetersauren Salzen, zur Bereitung des Salpeters (S. 354).

### *Magnium und Chlor.*

*Chlormagnium,* $MgCl_2$, erhält man nach *Bussy,* ähnlich dem Chloralumium (S. 343), indem ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Magnesia und Stärkmehl verkohlt und über die in einer Röhre glühende kohlige Masse Chlorgas geleitet wird. Am besten verfährt man, wenn man kohlensaure Magnesia in reiner Salzsäure auflöst und so lange Sal-

miak zusetzt, bis die Flüssigkeit, nachdem sie bis zur Syrupconsistenz concentrirt ist, mit Ammoniak keinen weifsen Niederschlag mehr liefert, man dampft alsdann bis zur staubigen Trockne ab, trägt das entstandene Doppelsalz in einen glühenden Platintiegel und erhält es so lange im Schmelzen, als man noch Salmiakdämpfe entweichen sieht. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist eine weifse, krystallinische, glimmerähnliche Masse, schmelzbar in der Rothglühhitze; bei Ausschlufs der Luft nicht flüchtig und zerlegbar. Zerfliefst sehr schnell an der Luft, löst sich unter Erhitzung in Wasser; es kommt in beträchtlicher Menge im Meerwasser und manchen Soolen vor. Die Auflösung kann durch directe Verbindung von Salzsäure mit Magnesia bereitet werden; sie krystallisirt bei der Concentration leicht in langen gestreiften sehr zerfliefslichen Säulen von bitterm Geschmack, sehr löslich in Wasser, auch in Weingeist; wird durch Verdampfen zur Trockne unter Entwickelung von Salzsäure partiell zerlegt. — Nicht officinell. Das Chlormagnium dient aber zur Darstellung des Magniums (S. 429), auch wird es, als Mutterlauge des Meerwassers und der Soolen, zur Darstellung des Bittersalzes (s. u.) und der kohlensauren Magnesia verwendet.

*Unterchlorigsaure Magnesia*, mit Chlormagnium $Cl_2Mg$, $MgO$, $Cl_2O$, erhält man auf die bei unterchlorigsaurem Kalk (S. 419) beschriebene Weise, indem Chlor in Magnesia-Hydrat oder in in Wasser zertheilte Magnesia geleitet wird. — Weifses Pulver oder gelbliche Flüssigkeit von schrumpfend bitterm Geschmack; sehr leicht zerlegbar. Zerstört, gleich dem unterchlorigsauren Kalk, zum Theil noch schneller, die Pflanzenfarben — und wird in Cattundruckereien zum Bleichen der Baumwollenzeuge angewendet.

*Chlorsaure Magnesia*, ein leicht lösliches, zerfliefsliches, dem chlorsauren Kalk (S. 421) ähnliches Salz, ist nicht officinell.

Auch von den analogen Verbindungen des Magniums mit *Brom* und *Iod* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Magnium und Schwefel.*

*Schwefelmagnium* bildet sich nach *Döbereiner* (*dessen* pharmaceutische Chemie, erste Aufl. 1816, S. 164), wenn wasserleeres Bittersalz mit $\frac{1}{8}$ Kienrufs innig gemengt, mit etwas Oel angerieben, und im verschlossenen Tiegel eine Stunde der Weifsglühhitze ausgesetzt wird; nach *Berthier* (Annales de Chimie Bd. 22. S. 236) durch Weifsglühen des wasserleeren Bittersalzes im Kohlentiegel. — Eine dunkelgraue (*Döbereiner*), weifse (*Berthier*) zerreibliche Masse, löst sich in Wasser theilweise. Man erhält es auch, wenn man durch in Wasser vertheiltes Magnesiahydrat Hydrothionsäure strömen läfst, und die Flüssigkeit in einer Retorte zum Kochen erhitzt, wo sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefelmagnesium niederfällt. — *Wässeriges Schwefelmagnium* erhält man nach *Döbereiner* (a. a. O.), wenn man in eine Lösung von Schwefelcalcium so lange Bittersalzlösung tröpfelt, als ein Niederschlag entsteht, und den Gyps durch Filtriren trennt. — Eine gelbe Flüssigkeit, welche, so wie die schwefelsaure Magnesia, durch blofses Erhitzen zerlegt wird. — Wird als Arzneimittel vorgeschlagen, ist aber bis jetzt nicht eingeführt.

## *Schwefelsaure Magnesia (Magnesia sulphurica).*

Formel: $MgO, SO_3, H_2O + 6aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Magnesia | = | 258,35 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,16 |
| 1 At. Halhydratwasser | = | 112,48 |
| 6 At. Krystallwasser | = | 674,88 |
| 1 At. schwefelsaure Magnesia | = | 1546,87 |

*Synonyme.* Bittersalz, Seidlitzer-, Saidschützer-, Ebsamer-Salz, Englisches Salz (Sulphas Magnesiae seu magnesicus, Sal amarum, Sal Seidlitzense, Saidschützense, Ebsamense, Sal anglicum, catharticum).

*Grew* entdeckte dieses Salz zuerst 1694. — Es findet sich in mehreren Quellen, Bitterquellen, wie in Seidlitz, Saidschütz, Ebsam etc.; ist Bestandtheil vieler Soolen, und des Meerwassers; wittert an einigen Orten aus der Erde und aus Felsen. — Bildet sich beim Erhitzen und Verdampfen einer Gypslösung mit kohlensaurer Magnesia, *Heintze* und *C. G. Gmelin.*

§. 708. Die Magnesia hat starke Affinität zur Schwefelsäure; vermischt man rauchendes Vitriolöl mit geglühter Magnesia, so vereinigen sich beide unter *Erglühen.* — Gewöhnlich wird die schwefelsaure Magnesia im Grofsen bereitet durch Abdampfen und Krystallisiren des Bitterwassers, zuweilen durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem die Chlormagnium haltende Mutterlauge einiger Soolen und des Meerwassers mit Eisenvitriol versetzt wird, wo durch Austausch der Bestandtheile schwefelsaure Magnesia und Eisenchlorür entstehen. *Hermann* zersetzt schwefelsaures Magnesia-Kali (S. 437) mit Kochsalz in der Kälte (welche beide Salze in der Schönebecker Mutterlauge enthalten sind). Es krystallisirt schwefelsaures Natron heraus. Durch Verdampfen der Flüssigkeit erhält man schwefelsaures Kali, und Chlormagnium bleibt gelöst, welche wieder mit Glaubersalz versetzt und das Gemische bei 40° R. vrrdampft wird, wobei Kochsalz niederfällt; durch Erkalten krystallisirt zuletzt Bittersalz. (*Poggendorff's* Ann. Bd. 11 S. 249.) An manchen Orten wird die Mutterlauge von Salzsoolen, sofern sie vorzüglich Chlormagnesium enthält, zur Trockne gebracht, mit Schwefelsäure in eisernen Cylindern destillirt. Man erhält Salzsäure und eisenhaltiges Bittersalz, welches durch Calcination vom Eisen befreit und durch Umkrystallisation rein erhalten wird.

In England und Frankreich behandelt man Magnesia-Kalkstein (Dolomit) mit verdünnter Schwefelsäure, die entweichende Kohlensäure dient zur Bereitung von doppelt kohlensaurem Natron, der Rückstand ist Gyps und Bittersalz, welche durch Krystallisation von einander geschieden werden.

Zum pharmaceutischen Gebrauch ist die im Handel vorkommende schwefelsaure Magnesia hinreichend rein (wenn sie ächt ist). Sollte sie aber zu unrein, von beigemengtem Schmutz u. dgl., seyn, so mufs sie durch nochmaliges Lösen in ihrem gleichen Gewicht kochenden Wassers und Krystallisiren gereinigt werden. Vollkommen rein von Eisen u. s. w. erhält man sie, wenn die Lösung mit Magnesia gekocht wird.

§. 709. Die *Eigenschaften* dieses Salzes sind: Es krystallisirt bei langsamer Abkühlung in farblosdurchsichtigen, geraden rhombischen Säulen (so wie es im Grofsen durch Störung der Krystallisation erhalten wird, erscheint es in kleinen weifsen spiefsigen Krystallen). Schmeckt kühlend, bitter, schwach salzig. — An der Luft zerfällt es nicht. (Das im Handel vorkommende wird meistens, wegen anhängendem Chlormagnium, feucht.) Schmilzt in gelinder Wärme in seinem Krystallisationswasser und läfst es fahren. In starker Weifsglühhitze kommt das wasserleere Salz wieder in Flufs, wobei ein kleiner Theil zerlegt wird. — In Wasser ist es leicht löslich; 100 Th. nehmen bei 0° R. 25,76 wasserleere schwefelsaure Magnesia auf, und für jeden Grad über 0, 0,5977 mehr. Von krystal-

lisirtem nimmt es fast noch einmal so viel auf. Es ist ein Halhydrat, von den darin enthaltenen 7 Atomen Wasser sind 6 Krystall- und 1 Atom Halhydrat-Wasser. Bildet viele Doppelsalze, indem das Halhydratwasser durch diese Salze vertreten wird.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Salz mufs rein und weifs, in Wasser leicht löslich seyn. Einfach kohlensaures Kali oder Natron müssen in der concentrirten heifsen Lösung einen häufigen voluminösen weifsen Niederschlag hervorbringen (so dafs ein dicker Brei entsteht). Erfolgt kein oder wenig Niederschlag, so ist es klein krystallisirtes schwefelsaures Natron (S. 391) oder damit vermengt. In diesem Fall wird, um die Menge des beigemischten Glaubersalzes auszumitteln, eine bekannte Quantität in Wasser gelöst und mit einer Auflösung von Schwefelbarium (S. 410) so lange versetzt, als ein Niederschlag entsteht, der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen; alle Flüssigkeiten vereinigt mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, zum Kochen erhitzt, und von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Die farblose klare durchlaufende Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab, setzt bei dem Abdampfen etwas Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak zu, und glüht aus. War das Salz reines Bittersalz, so darf nichts zurückbleiben, im entgegengesetzten Fall bleibt genau das Gewicht derjenigen Quantität von schwefelsaurem Natron, die ihm beigemischt war, zurück, was als krystallisirtes Salz berechnet werden mufs. Doppelt kohlensaure Alkalien dürfen die etwas verdünnte *kalte* wässerige Lösung des Bittersalzes nicht merklich trüben. *Hahnemann'sche* Weinprobe (S. 280) darf keine Färbung in der Lösung bewirken.

*Anwendung.* Die schwefelsaure Magnesia wird häufig innerlich, in Wasser oder Mixturen gelöst, als Laxirmittel gegeben. Man vermeide dabei die (S. 431) angeführten, eine Zerlegung bewirkenden, Substanzen damit zu verbinden. — Sie dient ferner zur Darstellung der kohlensauren Magnesia (s. u). — Das Bitterwasser wird als gelinde eröffnendes Mittel getrunken. In Wasser gelöst kommt es besonders in Verbindung mit kohlensaurer Magnesia (s. unten) als *natürliches Bitterwasser* vor. — *Künstliches Bitterwasser* erhält man nach *Döbereiner* durch Lösen von 275 Gran schwefelsaurer Magnesia und 5 Gran kohlensaurer Magnesia in 16 Unzen kohlensaurem oder Selterswasser und schnelles Durchseihen der Flüssigkeit durch Leinwand.

## *Magnium und Phosphor.*

Schüttelt man ein Gemenge von Phosphor und gebrannter Magnesia in einem verschlossenen Glase bei 120° R., so bildet sich ein gelblichweifses Pulver, *Phosphormagnium?* (mit unterphosphorigsaurer Magnesia ?) da es sich bei Berührung mit der Luft von selbst entzündet, und darum auch als Phosphorfeuerzeug, ähnlich den S. 292 erwähnten, dient. — *Unterphosphorigsaure* und *phosphorigsaure Magnesia* sind krystallisirbare, leichtlösliche Salze, deren allgemeine Eigenschaften S. 293 erwähnt sind. — Nicht officinell.

*Phosphorsaure Magnesia*, $P_2O_5$, 2MgO, bildet sich beim Zusammenkommen von Phosphorsäure mit reiner, kohlensaurer oder essigsaurer Magnesia oder einer concentrirten Lösung eines löslichen phosphorsauren Salzes mit einem löslichen Magnesiasalz als ein in sechsseitigen Säulen krystallisirendes Salz von angenehm kühlendem Geschmack, an der Luft verwitternd, ziemlich löslich in Wasser, aber beim Kochen damit leicht in *saures* und *basisches* unlösliches zerfallend. — Das (nicht officinelle) Salz verbindet sich gern mit Ammoniak und bildet ein sehr schwerlösliches basisches Doppelsalz, *phosphorsaures Magnesia-Ammoniak*, das sich auch im Harn und einigen Harnsteinen u. s. w. findet und jederzeit erzeugt wird, wenn Phosphorsäure und Ammoniak mit einem löslichen Magnesiasalz zusammenkommen. In den Hülsen des Getreides und aller Gräser findet sich eine beträchtliche

Menge dieses Salzes. Frisch bereitetes Bier giebt mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag, der ebenfalls nichts anderes ist als phosphorsaure Bittererde-Ammoniak. Ein weifses körniges Pulver oder virrseitige Säulchen; geschmacklos, sehr wenig löslich in Wasser, ganz unlöslich in einer Lösung von phosphorsaurem Ammoniak oder Natron und Ammoniak; daher Phosphorsäure und Ammoniak im Ueberschufs ein empfindliches Reagens auf Magnesia sind. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Wasser, und bei stärkerem Erhitzen bildet sich unter Erglühen *pyrophosphorsaure Magnesia, Berzelius.* — Nicht officinell. Die Neigung der Bittererde mit Ammoniak und Phosphorsäure ein schwerlösliches Doppelsalz zu bilden, wird zu ihrer Entdeckung in der chemischen Analyse benutzt. Aus diesem Salz bestehen die meisten Harnsteine der Schweine und die in den Eingeweiden sich bildenden Concretionen (Darmsteine).

Von den zum Theil analogen Verbindungen des Magniums mit *Arsen* ist nichts officinell.

## *Magnium und Kohlenstoff.*

*Magnesia alba (weifse Magnesia).* Formel: $3\ (MgO,\ CO_2) + MgO,\ H_2O + 3\ aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 4 At. Bittererde | = | 1033,42 |
| 3 At. Kohlensäure | = | 829,30 |
| 4 At. Wasser | = | 449,92 |
| 1 At. Magnesia alba | = | 2312,64 |

oder

| | | |
|---|---|---|
| 3 At. kohlensaure Bittererde | = | 1604,37 |
| 1 At. Bittererdehydrat | = | 370,83 |
| 3 At. Wasser | = | 337,44 |
| 1 At. Magnesia alba | = | 2312,64 |

*Synonyme.* Kohlensaure Magnesia, kohlensaure Bittererde oder Talkerde (Carbonas Magnesiae seu magnesicus cum Hydrate magnesico, Magnesia carbonica, Magnesia Salis amaris, Lac Terrae).

Die kohlensaure Magnesia wurde zu Anfang des 18ten Jahrhunderts entdeckt, und in Rom als Geheimmittel unter dem Namen *Pulver des Grafen Palm* verkauft. *Valentin* machte zuerst ihre Bereitung bekannt, die nachher von *Hoffmann*, später von *Black* u. a. verbessert wurde. — Sie kommt natürlich vor als Magnesit.

§. 710. Man erhält die officinelle kohlensaure Magnesia durch Niederschlagen der schwefelsauren Magnesia oder des Chlormagnesiums mit kohlensaurem Kali oder Natron. Man unterscheidet vorzüglich *leichte lockere* und *schwere sandartige* Magnesia alba. *Erstere* erhält man, wenn die Auflösungen *sehr verdünnt* angewendet werden. Man nimmt entweder gleiche Theile Bittersalz und reines kieselerdefreies einfach kohlensaures Kali (S. 374) oder auf 12 Theile Bittersalz 13 Theile krystallisirtes einfach kohlensaures Natron (S. 395), löst jedes Salz in der 10- oder mehr-fachen Menge Wasser, erhitzt zum Kochen und vermischt beide Salzlösungen kochendheifs unter fleifsigem Umrühren, und süfst den erhaltenen Niederschlag alsbald so lange aus, bis das Aussüfswasser keine Salztheile mehr (aufser etwas kohlensaurer Magnesia) zu erkennen gibt, die feuchte Masse wird (dies ist eine Bedin-

gung, sie locker zu erhalten) in Formen von porösem Stein, Gyps, Kreide, locker eingedrückt, und wenn sie zusammenhängend geworden ist, an der Luft getrocknet. — *Letztere* wird erhalten, wenn obige Salze in *weniger*, etwa 4—5 Theilen Wasser gelöst, heifs vermischt werden. Man verfährt übrigens wie vorher. — Durch Auflösung von Magnesia alba in kohlensaurem Wasser und Stehenlassen erhält man kleine harte sechsseitige Säulen von neutraler kohlensaurer Bittererde $CO_2$, $MgO$, 3 aq. Dieses Salz verliert an der Luft sein Wasser, wird milchweifs. Durch kochendes Wasser wird es vollkommen zerlegt in Magnesia alba und in Kohlensäure, welche entweicht, kaltes Wasser zerlegt es partiell in Magnesia alba und in saure kohlensaure Bittererde, die sich auflöst. Man erhält leicht ein natronhaltiges Produkt, wenn überschüssiges kohlensaures Natron genommen wird, indem sich ein schwerlösliches Doppelsalz von Kohlensäure, Natron und Magnesia bildet, was äufserst schwierig durch Aussüfsen zu entfernen ist (*Mosander*), deswegen mufs etwas weniger genommen werden, als zur Zerlegung des Bittersalzes nöthig ist; bei Kali ist dieses nicht der Fall, und das Bittersalz kann dadurch vollständig zerlegt werden.

*Erklärung.* Beim Zusammenbringen von kohlensauren Alkalien mit schwefelsaurer Bittererde entsteht schwefelsaures Alkali und kohlensaure Bittererde, welche letztere sich in der kalten Flüssigkeit sogleich zerlegt in Magnesia alba, welche niederfällt, und in saure kohlensaure Bittererde, die gelöst bleibt. Von 5 At. kohlensaure Bittererde 5 ($MgO$, $CO_2$) bleibt 1 At. saure kohlensaure Bittererde gelöst (2 $CO_2$, $MgO$), während die übrigen 4 At. Bittererde (4 $MgO$) mit 3 At. Kohlensäure (3 $CO_2$) unter Aufnahme von 4 At. Wasser als Magnesia alba zu Boden fallen. Mischt man die Auflösungen kochend zusammen, so entweicht ¼ Kohlensäure, alle Bittererde fällt als Magnesia alba nieder, 4 At. $CO_2$, $MgO$ + 4 aq. geben 1 At. freie Kohlensäure ($CO_2$) u. 1 At. Magnesia alba 3 $CO_2$, 4 $MgO$, 4 aq.

§. 711. Die *Eigenschaften* dieser Niederschläge sind: Die *leichte* Magnesia alba stellt ein höchst zartes, lockeres, blendend weifses Pulver oder lose zusammenhängende Masse dar; die *schwere* ist ein mehr rauhes, sich sandig anfuhlendes Pulver; beide sind geschmacklos, reagiren sehr schwach alkalisch. — In reinem Wasser ist die officinelle Magnesia alba sehr schwer löslich; erfordert nach *Fyfe* 2500 kaltes und 9000 Theile heifses Wasser, leichter aber in kohlensaurem Wasser (S. 317), wovon 48 Theile hinreichend sind. Die Lösung röthet Lakmus, grünt aber Violensaft und bräunt schwach Rhabarber. — Diese Lösung wird jetzo unter dem Namen *Aqua Magnesiae* als Arzneimittel angewendet.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Sie mufs schön weifs und geschmacklos seyn, nur sehr schwach alkalisch reagiren, sich unter Aufbrausen schnell und vollständig in verdünnter Schwefelsäure auflösen, die Lösung darf mit doppelt kohlensaurem Kali und Kleesäure, im verdünnten Zustande, keine Niederschläge geben, beim Glühen mufs sie reine weifse Magnesia hinterlassen. Wird überschüssiges Natron beim Fällen angewendet, so erhält man natronhaltige Magnesia, und wird zu wenig Kali genommen, eine schwefelsäurehaltige.

*Medicinische Anwendung.* In Pulverform, und Mixturen beigemengt, innerlich. (Die Magnesia nach dem Volumen darreichen zu lassen, ist, wegen ihrer verschiedenen Lockerheit, unsicher.) Man vermeide Säuren, in so fern nicht bezweckt wird, die Kohlensäure zu entwickeln (s. *potio*

*Riveri* S. 317), Alkalien und alle lösliche Salze, welche mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen liefern (S. 318); sie zerlegt auch Sublimat und Merc. dulcis.

## *Magnium und Boron.*

*Boraxsaure Magnesia*, 3 Mg O, 4 B $O_3$, findet sich natürlich als Boracit (s. Bd. 2); *saure boraxsaure Magnesia* bildet sich beim Zusammenbringen von wässeriger Boraxsäure mit Magnesia (Die Krystallform des Boracits s. Bd. 2.) Das künstliche bildet kleine unregelmäfsige Krystalle, ist kaum löslich in Wasser, schmelzbar in der Hitze. — Nicht officinell.

## *Magnium und Silicium.*

*Kieselsaure Magnesia* findet sich natürlich als *Chrysolith*, *Serpentin*, *Meerschaum*, *Speckstein*, *Talk*, und in Verbindung mit andern Alkalien, Erden und Metalloxyden in noch vielen andern Mineralien (s. Bd. 2).

## *Magnium, Kalium und Schwefel.*

*Schwefelsaure Magnesia-Kali*, K O, S $O_3$ + Mg O, S $O_3$, bildet sich in der Mutterlauge einiger Soolen (S. 433) uud wird erhalten, wenn 2 Theile einfach schwefelsaures Kali und 1 Theil schwefelsaure Magnesia in Wasser gelöst, vermischt und zur krystallisation verdampft werden. Dieses Salz kommt auch in Deutschland jetzt zuweilen von einigen Salinen im Handel vor, unter dem Namen Bittersalz. Es krystallisirt in ansehnlichen, oft zolldicken *schiefen rhombischen Säulen* mit abgestumpften Seiten- und stumpfen Rand-Kanten, so wie abgestumpften spitzen Ecken; verwittert nicht an der Luft.

## *Magnium, Calcium und Sauerstoff.*

*Kohlensaure Bittererde-Kalk* findet sich natürlich als *Dolomit*, *Bitterspath*, *Braunspath*. Krystallisirt dem Kalkspath analog in Rhomboedern u. s. w. (siehe Band 2). — Dient zur Darstellung von Bittersalz und zum Theil, analog dem Kalkstein, zum Brennen des (magnesiahaltigen) Kalks.

Die Magnesia hat überhaupt grofse Neiguag mit andern Salzen *Doppelsalze* zu bilden (S. 431), von denen, aufser den angeführten, einige sehr schwerlöslich sind, wie *kohlensaure Magnesia-Natron*, andere zerfliefslich, wie *Magnesium-Natriumchlorür* u. s. w.

# ZWEITE UNTERABTHEILUNG.

## Schwere Metalle und ihre Verbindungen.

### A) *Unedle, für sich nicht reducirbare Metalle.*

### *Yttrium.* Symb. Y.

Atomgew. = 402,51.

Wurde 1828 von *Wöhler* dargestellt. — *Gadolin* entdeckte 1794 das Oxyd. Dieses findet sich sehr sparsam im Ytterit, Ytterocerit, und einigen anderen seltenen Mineralien; mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Cererde u. s. w. verbunden. Man erhält das Yttrium nach *Wöhler* auf die bei Glycium (und Alumium, S. 340) angezeigte Art (*Poggendorff's* Annalen Bd. 13. S. 580). Es bildet kleine eisengraue metallischglänzende Schuppen, die nach dem Auswaschen und Trocknen als ein schwarzgraues schimmerndes Pulver erscheinen. Unter dem Polirstahl nimmt es einen dunkeln Metallglanz an, zerlegt nicht das Wasser und bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. Erhitzt verbrennt es an der Luft unter Feuererscheinung und in Sauerstoffgas mit dem glänzendsten Licht zu *Yttererde, Gadolinerde,* Y O; auch verdünnte Säulen lösen es leicht auf, unter Entwickelung von Wasserstoff. — Die Yttererde ist ein röthliches oder gelbliches, nur bei einem Gehalt von Schwefelsäure weifses Pulver, von 4,84 spec. Gew.; geschmacklos, unschmelzbar. — Bildet mit Wasser ein weifses Hydrat, *Yttererdehydrat,* YO, $H_2$ O; — mit Säuren die *Yttererdesalze.* Die Affinität der Yttererde zu den Säuren ist gröfser als die der S. 336—345 abgehandelten Erden. Das Hydrat zerlegt selbst auf nassem Wege die Ammoniaksalze. Die Yttererdesalze sind entweder farblos oder *roth,* ziemlich schwer; theils löslich, theils unlöslich in Wasser, die löslichen haben einen herben und süfsen Geschmack; Alkalien zerlegen sie, auch die auflöslichen Schwefelmetalle und Kaliumeisencyanür fällen sie weifs, Gallustinktur fällt aus ihnen graue Flocken. — Das Chloryttrium, Y $Cl_2$, ist dem Chlorglycium sehr ähnlich. — Mit Schwefel bildet Yttrium beim Erhitzen unter Feuererscheinung *Schwefelyttrium,* YS; ein dunkelgraues, in Wasser *unlösliches* Pulver, welches auch Wasser *nicht* zersetzt (Unterschied von Schwefelalumium S. 343), aus dem aber Säuren rasch Hydrothionsäure entwickeln. Die *einfach schwefelsaure Yttererde,* YO, $SO_3$, bildet blafs amethystrothe 4- und 6-seitige Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt; sie löst sich sehr langsam und schwierig in Wasser. — Auch mit Phosphor vereinigt sich das Yttrium beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu schwarzgrauem *Phosphoryttrium,* welches, in Wasser geworfen, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. — Keine Verbindung des Yttriums ist officinell.

### *Cerium (Cererium).* Symb. Ce.

Atomgew. = 574,70.

Wurde zuerst von *Vauquelin,* 1825 reiner von *Mosander* dargestellt. Das Oxydul-Oxyd erkannten 1807 fast gleichzeitig *Klaproth, Hisinger* und *Berzelius* als eigenthümlich. Es findet sich auch sehr selten als Oxydul und Oxyd im Cerit, Ytterocerit, Gadolinit, flufssauren Cerer u. s. w. — *Vauquelin* glühte weinsteinsaures Ceriumoxydul sehr heftig mit Kohle in verschlossenen Gefäfsen. *Mosander* stellte das Metall aus Chlorcerium mit Kalium wie Yttrium u. s. w. dar. — Es ist so ein graubraunes Metallpulver. *Vauquelin* erhielt es in zusammengeschmolzenen Kugeln von weifser Farbe und Metallglanz, sehr hart und spröde, welche in stärkster Weifsglühhitze sich verflüchtigen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das ge-

schmolzene Metall unveränderlich (?). Das Pulver dunstet an feuchter Luft Wasserstoffgas aus; es zerlegt Wasser in der Kälte sehr langsam, aber rasch in der Hitze; löst sich leicht in verdünnten Säuren auf, unter Entwickelung von Wasserstoff. An der Luft erhitzt, verbrennt es lebhaft zu Ceriumoxyd. — Man kennt 2 Oxydationsstufen des Ceriums; *Ceriumoxydul*, Ce O, welches sich beim Auflösen des Metalls in Säuren bildet, und aus gleichen At. Cerium und Sauerstoff besteht, und das man bei Zerlegung des Cerits als *Hydrat* erhält, welches ein weifses Pulver ist, das an der Luft gelb wird, wobei es sich in *Ceriumoxyduloxyd* umwandelt; *Cerer-* oder *Klaproth's Ochroit-Erde*; und *Ceriumoxyd*, $Ce_2\ O_3$, das beim Verbrennen des Metalls und durch Glühen des vorhergehenden Oxyds an der Luft erhalten wird; ein braunrothes, geschmackloses Pulver. — Das Cereroxydul bildet mit Säuren die *Cereroxydulsalze*, die theils weifs, theils *amethystroth* sind, die amethystrothe Farbe rührt nach *Berz.* von sehr kleinen Mengen Kobaltoxydul her; sie sind zum Theil in Wasser löslich; zum Theil unlöslich; die löslichen haben einen süfsen und zusammenziehenden Geschmack, Alkalien fällen sie weifs, auch mehrere Salze, phosphor-, arsen-, kleesaure Salze u. s. w., besonders schwefelsaures Kali und Kaliumeisencyanür bilden weifse Niederschläge. Gallustinktur färbt sie braun, ohne Fällung. — Auch das Ceriumoxyd bildet mit Säuren zum Theil Salze, die theils gelb, theils roth sind. — *Ceriumchlorür*, Ce $Cl_2$, ist eine farblose Salzmasse, zerfliefst an der Luft; ist auch in Alkohol löslich, die Lösung brennt mit grüner funkelnder Flamme. Wird an der Luft gelb und enthält dann *Ceriumchlorid*, $Ce_2\ Cl_6$, das man auch durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure erhält. — Mit Schwefel bildet das Cerium *Schwefelcerium*, Ce S, als eine lockere mennigrothe Masse oder in kleinen gelben glänzenden Schuppen. Dieses ist *in Wasser unlöslich*; Säuren entwickeln daraus Hydrothionsäure. *Neutrales schwefelsaures Ceriumoxydul*, Ce O, $S\ O_3$, ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver; das *saure* Salz krystallisirt in blafs amethystrothen Nadeln, die etwas schwerlöslich in Wasser sind. — Keine Verbindung des Ceriums ist officinell. *)

## *Titan (Menakan).* Symb. Ti.

Atomgew. = 303,66.

Ein von *Gregor* zuerst 1791 beobachtetes, später durch *Klaproth* und in neuerer Zeit besonders durch *H. Rose* genauer erforschtes Metall. — Findet sich nicht häufig im Mineralreich; als Oxyd im Rutil, Anatas, Sphen u. s. w. — Das reine Metall reducirt sich zufällig beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze in Hohenöfen, wo es zuerst *Wollaston* 1823, dann *Walchner*, *Laugier* u. a. beobachtet haben. Künstlich erhält man es am leichtesten durch Zerlegen des Chlortitan-Ammoniaks (s. u.) mit Ammoniak. Man leitet durch in einer Glasröhre bis zum Glühen erhitztes Chlortitan-Ammoniak so lange trockenes Ammoniakgas, bis dieses rein entweicht. Auch erhält man nach *Rose* etwas Titan beim Erhitzen des Chlortitan-Ammoniaks für sich, besser mit Kalium oder Natron, in verschlossenen Gefäfsen. Ferner nach *Berzelius* aus Fluor-Titan-Kalium durch Kalium; schwierig durch Reduction des Titanoxyds mit Kohle.

---

*) *Yttrium* und *Cerium* werden hier zu den schweren Metallen gezählt, obgleich ihr eigenes Gewicht noch nicht hinreichend bekannt ist, aus dem Grunde, weil ihre Oxyde *zum Theil gefärbte sind* und ein *bedeutendes specifisches Gewicht* (*zum Theil nahe an* 5) haben, und sie auch *gefärbte Salze* bilden, was besonders den schweren Metalloxyden zukommt; auch hat Cerium mehrere Oxydationsstufen, was von keiner Erde bekannt ist. Ueber die Leitungsfähigkeit beider Metalle der Electricität, als zusammenhängende Massen, ist nichts bekannt.

Das Titan krystallisirt in kleinen, hochgelben, ins Braunrothe gehenden Würfeln von starkem Metallglanz; künstlich in dünnen Blättchen von Kupferglanz erhalten, erscheint es bei durchfallendem Licht grün; feinzertheilt stellt es ein schwarzes oder dunkelblaues Pulver dar; als zusammenhängende Masse überzieht es bei der Darstellung desselben auch die innere Wandung der Glasröhre mit einem schönen kupferrothglänzenden Hauch; sein spec. Gewicht ist 5,3. Es ist härter als Stahl und Quarz, spröde, sehr schwer schmelzbar, leitet als zusammenhängende Masse Elektricität sehr gut; nicht magnetisch. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist es in Masse unveränderlich; das frisch bereitete pulverförmige verbrennt aber bei Berührung mit der Luft, das mit Luft vermischte oder in Masse zusammenhängende oxydirt sich in der Glühhitze langsam. Säuren greifen das krystallisirte nicht an, bis auf ein Gemenge von Flufs- und Salpetersäure, das feinzertheilte wird auch von Salpetersäure und Königswasser oxydirt. Es bildet sich *Titanoxyd (Titansäure)*, $Ti\,O_2$, welches auch natürlich vorkommt (s. o.). Das natürliche krystallisirt in braunrothen quaradischen Säulen, braunen, blauen und gelben quadratischen Octaedern u. s. w., von 4,8 spec. Gewicht (vergl. auch Bd. 2); das künstliche ist ein weifses Pulver, das beim Erhitzen gelb wird. — Mit Wasser bildet es ein weifses *Hydrat;* mit Säuren die *Titanoxydsalze.* Die Affinität des Titanoxyds zu den Säuren ist sehr gering. Das natürlich vorkommende und geglühte löst sich fast in keiner auf, nur das Hydrat ist in mehreren löslich, die Lösungen sind farblos oder *gelb*, schmecken herb und sauer, sind leicht zerlegbar durch Hitze. Mehrere Säuren, Phosphor-, Schwefel-, Arsen- und Klee-Säure, schlagen weifse Salze daraus nieder. Vorzüglich empfindlich ist *Gallustinktur*, welche damit einen *dunkel orangefarbenen* Niederschlag bildet; selbst Titansäurehydrat färbt sich mit Gallustinktur braungelb. Einige Metalle, Zink, Zinn, Eisen, verdunkeln die Lösung der Titanoxydsalze durch Reduction, färben sie blau, es lagert sich ein blauer, später weifswerdender, Niederschlag ab. Mit Alkalien geht das Titanoxyd *(Titansäure)* ebenfalls Verbindungen ein. Beim Schmelzen desselben mit einem kohlensauren reinen fixen Alkali treibt es die Kohlensäure aus; die Verbindung ist krystallinisch, Wasser zerlegt sie partiell, es nimmt das Alkal auf und läfst *saures titansaures Alkali* zurück, welches in Salzsäure bei gelinder Wärme auflöslich ist, bei starkem Erhitzen fällt Titansäurehydrat wieder. Reagentien zeigen die angeführten Erscheinungen. Mit einem phosphorsauren Salz vor dem Löthrohr mit der inneren Flamme geglüht, färben sich die Titanverbindungen blau oder violett. — Chlorgas verbindet sich damit in der Hitze zu *Chlortitan*, $Ti\,Cl_4$, einer farblosen, tropfbaren, flüchtigen Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht, und sich mit Wasser unter Erhitzung in *wässeriges Titanchlorid* umwandelt. Mit Ammoniak verbindet sich das Chlortitan zu einem festen pulverartigen Körper von braunrother Farbe, *Chlortitan-Ammoniak*, $Ti\,Cl_4 + 2N_2\,H_6$, das sich beim Erhitzen partiell zerlegt und metallisches Titan hinterläfst. — *Schwefeltitan*, $Ti\,S_2$, erhält man schwierig, wenn über weifsglühendes Titanoxyd Schwefelkohlenstoff geleitet wird; eine lockere, zarte, in Masse dunkelgrüne, zertheilt gelbe, abfärbende, Masse, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Salzsäure, unter Entwicklung von Hydrothionsäure. Aetzende Alkalien zerlegen es. — Von Titan ist nichts officinell. Das Oxyd kann als Farbe benutzt werden. (Ueber Titan vergl. auch vorzüglich *H. Rose* in *Gilbert's* Annalen Bd. 73. S. 67 und 129, ferner *Poggendorff's* Annalen Bd. III. S. 163, Bd. XII. S. 479, Bd. XV. S. 145, Bd. XVI. S. 57, und Bd. XXIV. S. 141, so wie ebendas. Bd. XXI. S. 159 und *Wöhler* ebendas. Bd. XXI. S. 578.)

## *Tantal (Columbium).* Symb. Ta.

Atomgew. = 1153,72.

Von *Hatchet* 1801 unter dem Namen Columbium entdeckt. *Eckenberg* entdeckte es 1802 ebenfalls, und nannte es Tantalum. Die Einerleiheit beider Metalle zeigte *Wollaston* 1809; *Berzelius* stellte 1824 das reine

Metall dar. — Findet sich sehr selten als Oxyd in Verbindung mit Eisenoxydul, Yttererde, Manganoxydul u. s. w. als Tantalit und Ytterotantalit (s. Bd. 2). — *Berzelius* erhielt es durch Zerlegung des Fluortantalkaliums mit Kalium (analog dem Silicium S. 335) nur als ein schwarzes, schweres Pulver, das unter dem Polirstahl stahlgrau wird und so wenig Elektricität leitete, daſs *Berzelius* noch an dessen Leitungsfähigkeit für die Electricität zweifelte; allein das als ein gelblicher Ueberzug im Kohlentiegel aus Tantalsäure durch starkes Glühen erhaltene *zusammenhängende* Tantal leitet nach *demselben* Elektricität recht gut. Auch Schwefeltantal (s. u.) leitet Elektricität. Also muſs die so geringe Leitungsfähigkeit des pulverigen Metalls in dem kaum zusammenhängenden Zustande gesucht werden. Das Metall hat man bis jetzt noch nicht (?) schmelzen können. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen an derselben verbrennt es zu Tantalsäure. Es wird von keiner Säure, ausgenommen Fluſssäure, oxydirt und aufgelöst. Auch beim Schmelzen desselben mit fixen Alkalien oxydirt es sich. Man kennt 2 Oxydationsstufen desselben, die *tantalige Säure*, $TaO$, u. *Tantalsäure*, $Ta_2O_3$; erstere ist eine dunkelgrau poröse Masse, die Glas ritzt, unlöslich in Wasser; die zweite ist ein weiſses, geschmackloses Pulver, von 6,5 spec. Gew., unlöslich in Wasser. — Bildet mit Wasser ein *Hydrat*, ein weiſses, Lakmus röthliches Pulver; — mit einigen Säuren die *Tantaloxydsalze*, welche zum Theil farblose, leicht zerlegbare, saure Verbindungen sind, die durch Kaliumeisencyanür und Gallustinktur gelb gefärbt werden. — Mit Salzbasen bildet die Tantalsäure die *tantalsauren Salze*, welche theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen ausmachen. Stärkere Säuren schlagen aus ihnen weiſses *Tantalsäurehydrat* nieder, Gallustinktur fällt sie pomeranzengelb. — *Chlortantal*, $Ta_2Cl_6$, bildet sich beim Erhitzen des Tantals in Chlor unter Feuerentwicklung als ein dunkelgelber Dampf, der, erkaltet, ein gelblichweiſses Pulver darstellt, welches sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung in Salzsäure u. sich ausscheidende Tantalsäure zersetzt. — *Schwefeltantal*, $Ta_2S_3$, bildet sich auf ähnliche Weise beim Erhitzen des Metalls in Schwefeldampf unter lebhafter Feuerentwicklung, oder beim Hinüberleiten von Schwefelkohlenstoff über glühende Tantalsäure. Eine graue metallischglänzende, sich zart anfühlende, pulverige, dem Graphit (S. 313) ähnliche Masse, die, zusammengepreſst, Elektricität leitet (s. oben), unlöslich in Wasser und den meisten Säuren, mit Aetzkali läſst es sich zusammenschmelzen, Wasser zerlegt die Verbindung, löst tantalsaures Kali, und scheidet Schwefeltantal ab, welches sich bei Luftzutritt schnell oxydirt. — Sehr viele Verbindungen des Tantals hat in neuern Zeiten *Berzelius* bekannt gemacht (*Poggendorff's* Annalen Bd. 4. S. 6 ff.). — Von Tantal ist nichts officinell.

## *Scheel* (*Wolframmetall, Tungsteinmetall*). Symb. W.

Atomgew. = 1183,00.

Von *Scheele* 1781 als Oxyd entdeckt; die Gebrüder *D'Elhuyart* stellten 1785 zuerst das Metall dar. — Findet sich ziemlich selten, im oxydirten Zustande im Tungstein und Wolfram. — Man erhält es durch Reduction der Scheelsäure oder des scheelsauren Ammoniaks mit Kohle in starker Weiſsglühhitze. Auch durch Wasserstoffgas läſst sich Scheelsäure in der Rothglühhitze reduciren. — Ein stahlgraues oder zinnweiſses Pulver, zusammenhängend, stark glänzendes Metall von 17,4 spec. Gewicht, sehr hart und spröde, äuſserst schwer schmelzbar, nicht magnetisch. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, beim Glühen verbrennt das Metallpulver wie Zunder zu Scheelsäure. Man kennt 2 Oxydationsstufen, *Scheeloxyd*, $WO_2$, ein schwärzlichblaues Pulver, unlöslich in Wasser, und als solches keine Verbindungen mit andern Körpern eingehend, beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es zu Scheelsäure; ferner *Scheelsäure*, $WO_3$, ein schwefelgelbes, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, auch kaum in einigen starken Säuren etwas auflösl.; bildet mit Basen die *scheelsauren Salze*. Diese sind weiſs, theils in Wasser löslich, theils darin un-

löslich, erstere schmecken herb und bitter metallisch. Stärkere Säuren schlagen die Scheelsäure daraus, theils weifs (mit noch etwas Säure oder Base verbunden) oder gelb nieder. Zink bewirkt in der mit einigen Säuren versetzten und dadurch gefällten Verbindung eines scheelsauren Alkali's eine blaue Färbung. — Mit *Chlor* und *Schwefel* geht das Scheel mehrere Verbindungsstufen ein. Das sogenannte Scheelsuperchlorid ist nach *H. Rose* eine Verbindung von 2 At. Scheelsäure mit 1 At. Scheelsuperchlorid, $2\ WO_3$, $WCl_6$. — Vor dem Löthrohr nehmen die Scheeloxyde, mit Phosphorsalz versetzt, in der innern Flamme eine blaue, mit Borax eine gelbe oder rothe Farbe an. — Keine Verbindung des Scheels ist officinell. — Die Scheelsäure kann aber als eine dauerhafte gelbe Malerfarbe angewendet werden.

## *Molybdän* (*Wasserblei*). Symb. Mo.

Atomgew. = 598,52.

Die Verbindung dieses Metalls mit Schwefel wurde früher mit Graphit zusammengeworfen. *Scheele* entdeckte 1778 die Molybdänsäure in Wasserblei; *Hielm* stellte zuerst 1782 das Metall dar. — Findet sich in geringer Menge, mit Schwefel verbunden, als Wasserblei und als molybdänsaures Bleioxyd. — Das Molybdän erhält man durch Reduction eines Molybdänoxyds, des molybdänsauren Ammoniaks oder molybdänsauren Kali's im Kohlentiegel in der Weifsglühhitze, oder durch Reduction der Molybdänsäure oder des Oxyds mit Wasserstoff. — Es ist ein silberweifses, stark glänzendes Metall oder ein aschgraues Pulver von 8,6 spec. Gew., härter als Silber, sehr schwer schmelzbar. Das Molybdän verliert an der Luft nach und nach seinen Glanz und oxydirt sich; beim Erhitzen wird es, oft unter Feuerentwickelung, braun, dann blau und zuletzt weifs. Salpetersäure und Königswasser lösen das Metall auf, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine braune Masse, die übrigen Säuren wirken nicht darauf ein. — Man kennt jetzt 3 Oxydationsstufen des Molybdäns: *Molybdänoxydul*, MoO, ein braunschwarzes Pulver, das mit Wasser ein schwarzes Hydrat, *Molybdänoxydulhydrat*, bildet und mit Säuren die *Molybdänoxydul-Salze*; diese sind dunkelgrau oder schwarz, ihre Lösungen sind schwarz oder dunkelpurpurfarben, schmecken rein adstringirend, nicht metallisch, Alkalien fällen daraus schwarzes Oxydulhydrat. — *Molybdänoxyd*, $MoO_2$, ist dunkelbraun; bildet mit Wasser das *Molybdänoxydhydrat*, ein rostbraunes, trocken schwarzbraunes Pulver; ist etwas löslich in Wasser, die Lösung ist gelb, röthet Lakmus und schmeckt herb metallisch, färbt sich beim Verdampfen in der Wärme an der Luft erst grün, dann blau. Bildet mit Säuren die *Molybdänoxydsalze;* diese sind im wasserleeren Zustande fast schwarz, im wasserhaltenden roth und bilden rothbraune Lösungen; schmecken herb säuerlich, metallisch; beim Erwärmen an der Luft werden sie leicht blau. Alkalien fällen daraus dunkelbraunes Oxydhydrat, metallisches Zink färbt u. fällt sie schwarz. — *Molybdänsäure*, $MoO_3$, ist eine weifse, leichte, poröse Masse, von Seideuglanz, fühlt sich zart wie Talk an, schmilzt in der Hitze zu einer strahligen, graulich- oder gelblich-weifsen Masse, ist in der Hitze besonders bei Luftzutritt flüchtig und bildet durch Sublimation weifse glänzende Blätter und Nadeln; wird beim Erhitzen vorübergehend gelb, schmeckt scharf metallisch, reagirt sauer, ist in Wasser etwas schwer löslich, verbindet sich nach *Berzelius* mit stärkern Säuren, gegen welche sie sich gleichsam basisch verhält, zu *Doppelsäuren* von meistens gelber Farbe und schrumpfend metallischem Geschmack; durch Reductionsmittel, Zink u. s. w., werden sie blau und grün, dann schwarz gefärbt. Mit Basen bilden sie die *molybdänsauren Salze;* diese sind weifs oder gelb, theils löslich, theils unlöslich in Wasser, die löslichen schmecken schwach metallisch, werden auch durch desoxydirende Substanzen grün oder blau: es bildet sich *molybdänsaures Molybdänoxyd*, daher die von *Bucholz* aufgefundenen *blauen* und *grünen* Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff keine besonderen Oxydationsstufen sind. — Mit Chlor verbindet sich das

Molybdän in drei Verhältnissen. *Molybdänchlorür*, Mo $Cl_2$, ist eine dunkelrothe Masse, unlöslich in Wasser, im lufthaltenden Raum erhitzt sublimirt es unverändert als eine ziegelrothe krystallinische Masse; im *luftleeren* erhitzt, sublimirt es als eine *dunkelgrüne* Masse von gleicher Zusammensetzung, die in Wasser leicht löslich ist! Beide Verbindungen sind also *isomer*. *Molybdänchlorid*, Mo $Cl_4$, bildet schwarzgraue, dem Iod ähnliche Krystalle, ist leicht schmelzbar und flüchtig, raucht an der Luft und zerfliefst, löst sich unter starker Erhitzung in Wasser — *Molybdänsuperchlorid*, Mo $Cl_6$, bildet gelblichweifse zarte Krystallschuppen, ist nicht schmelzbar und etwas weniger flüchtig als das Chlorid, leicht löslich in Wasser, es besteht nach *H. Rose* aus 2 At. Molybdänsäure und 1 Atom Superchlorid, 2 Mo $O_3$ Mo $Cl_6$. — Mit Schwefel verbindet sich das Molybdän auch in drei Verhältnissen *Doppelt Schwefelmolybdän*, Mo $S_2$, ist das natürlich vorkommende *Wasserblei* (dessen nähere Beschreibung siehe im 2ten Bande). *Dreifach Schwefelmolybdän*, Mo $S_3$, ist ein schwarzbraunes Pulver; *vierfach Schwefelmolybdän*, Mo $S_4$, bildet anfangs einen dunkelrothen, durchscheinenden, voluminösen Niederschlag, der beim Trocknen stark einschrumpft, körnig, grau und metallglänzend wird. Die höheren Schweflungsstufen des Molybdäns verbinden sich mit elektropositiven Schwefelmetallen (Schwefelkalium u. s. w.) analog dem Schwefelarsen (S. 312) zu *Schwefelmolybdän-Salzen*; *Berzelius*. Vor dem Löthrohr färben sich Molybdänoxyde mit Phosphorsalz in der innern Flamme grün, mit Borax braunroth. (Die neuesten Erfahrungen von *Berzelius* über die Verbindungen des Molybdäns s. in *Poggendorff's* Annalen Bd. 6. S. 347. — Keine Verbindung des Molybdäns ist officinell. Das natürlich vorkommende Schwefelmolybdän kann aber mit Graphit verwechselt werden (s. Bd. 2).

## *Vanadin.* Symb. V.

Atomgew. = 856,89.

Von *Sefström* 1830 entdeckt, von *Berzelius* am genauesten erforscht. — Findet sich in einem schwedischen Eisenerz in Småland, auch nach *Wöhler* in einem Mineral von Zimapan in Mexiko, in welchem bereits 1801 *Del Rio* ein Metall gefunden zu haben glaubte, das er *Erythronium* nannte, was aber *Collet-Descotils* für Chrom erklärte. — Wird am leichtesten, analog dem Titan (S 440), durch Zerlegen des Chlorvanadin-Ammoniaks mit Ammoniak erhalten. — So stellt es ein fast silberweifses glänzendes, dem Molybdän ähnliches, schweres Pulver dar, unschmelzbar, leitet die Elektricität gut. An der Luft oxydirt es sich nicht, wird aber mit der Zeit weniger glänzend und bekommt einen Stich ins Rothe, in der Glühhitze entzündet es sich und verbrennt zu Oxyd; in Wasser oxydirt es sich nicht, von Säuren greifen es nur Salpetersäure und Königswasser an und lösen es auf. Die Auflösungen sind schön blau. — Man kennt drei Oxydationsstufen: *Vanadinsuboxyd*, V O, ein schwarzes, zum Theil wenig metallischglänzendes Pulver, leitet gut die Elektricität, unauflöslich in Wasser, Säuren und Alkalien bei Ausschlufs der Luft, bei Einwirkung von Luft und Wasser oxydirt es sich und wird grün; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es wie Zunder zu Oxyd; — *Vanadinoxyd*, V $O_2$, eine schwarze, erdige Masse, unschmelbar, unlöslich in Wasser, bildet aber damit ein grauweifses *Hydrat* und mit Säuren die *Vanadinoxydsalze*; diese sind als Neutralsalze blau im wasserleeren Zustande, so wie als basische Salze braun, die Lösungen sind schön himmelblau, schmecken herb, süfslich, den Eisenoxydulsalzen ähnlich, Alkalien fällen sie weifsgraulich, ein Ueberschufs färbt sie braun, auflösliche Schwefelmetalle fällen sie schwarzbraun, ein Ueberschufs davon löst den Niederschlag mit tiefer Purpurfarbe auf, Gallustinktur färbt sie schwarzblau wie Dinte, Zink reducirt das Oxyd nicht; gegen stärkere Basen verhält sich dieses Oxyd gleichsam als Säure und bildet *vanadinsaure* Salze, die im Allgemeinen braun oder schwarz sind; an der Luft verwandeln sie sich in vanadinsaure Salze (s. u.). —

*Vanadinsäure* ist ein rostgelbes oder ziegelrothes Pulver, schmelzbar in gelinder Glühhitze und beim Erkalten zu einer glänzend rothen, ins Gelbe ziehenden, krystallinischen Masse erstarrend, geschmacklos, nicht flüchtig, röthet feuchtes Lakmus, ist ein wenig löslich in Wasser, wird durch reducirende Körper sehr leicht in Oxyd verwandelt. Gegen Säuren verhält sich die Vanadinsäure noch als Base und bildet meistens rothe oder citronengelbe Salze, von stark zusammenziehendem, den Eisenoxydsalzen ähnlichen, Geschmack, die gesättigten wässerigen Lösungen trüben sich beim Kochen und Verdampfen, und setzen braunrothe basische Salze ab; Gallustinktur fällt sie schwarzblau; mit andern Salzen bilden sie zum Theil Doppelsalze, von denen die phosphorsaure Vanadinsäure-Kieselerde glänzendgelbe Schuppen bildet, die in Wasser ziemlich löslich ist und beim Verdampfen der Lösung unverändert erhalten wird, durch reducirende Mittel wird das Salz leicht grün. Mit Basen bildet die Vanadinsäure die *vanadinsauren Salze.* Die sauren sind zum Theil orangeroth oder gelb, den analogen chromsauren (s. u.) ähnlich, die neutralen zum Theil gelb, sie werden bei derselben Zusammensetzung durch längeres Aufbewahren, schneller beim Erhitzen der Lösung *farblos*, die Ursache dieser Erscheinung ist unbekannt. Alle sind in Wasser löslich. Die Vanadinsäure verbindet sich auch mit Vanadinoxyd in mehrfachen Verhältnissen und bildet zum Theil prächtig purpurfarbene, orangefarbene oder schön grüne Auflösungen; verhält sich also der Molybdänsäure (s. o.) analog. Verbindungen von vanadinigsauren Salzen mit vanadinsauren sind zum Theil grün. — Chlorverbindungen kennt man zweierlei: *Vanadinchlorid*, $V\,Cl_4$, ist nur im wasserhaltenden Zustande bekannt, von denen es zwei isomere Arten gibt, eine *blaue* und eine *braune*, und *Vanadinsuperchlorid*, $V\,Cl_6$, ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die an der Luft rothgelbe Dämpfe ausstöfst, flüchtig in der Hitze, sehr löslich in Wasser zu einer von sich ausscheidender Vanadinsäure trübenden Flüssigkeit, die sich in mehr Wasser als eine gelbliche Flüssigkeit wieder löst, welche an der Luft unter Chlorentwicklung erst grün, dann blau wird; mit Ammoniak verdichtet sich das Superchlorid zu einer festen weifsen Salzmasse. *Vanadinsuperchlorid-Ammoniak*, das in der Hitze durch Ammoniak zerlegt wird, unter Rücklassung von Vanadin (siehe oben). *Brom*, *Iod* und *Fluor* gehen zum Theil analoge Verbindungen mit Vanadin ein. — *Schwefelungsstufen* existiren ebenfalls zwei. Die niedrige, $V\,S_2$, verbindet sich mit elektropositiven Schwefelmetallen (Schwefelkalium u. s. w.) zu prachtvollen purpurfarbenen *Schwefelvanadinsalzen*; die höhere, $V\,S_3$, bildet damit mehr schmutzig braunrothe Verbindungen. Vor dem Löthrohr werden die mit Phosphorsalz oder Borax vermischten vanadinsauren Verbindungen in der innern Flamme grün, in der äufsern gelb. (Ueber dieses neue Metall und seine Verbindungen vergleiche vorzüglich *Berzelius* in *Poggendorff's* Annalen Bd. XXII. S. 1 ff. und Magazin für Pharmacie Bd. 33. S. 249. und Bd. 35. S. 98.) — Bis jetzt ist nichts davon officinell.

## *Chrom.* Symb. Cr.

Atomgew. = 351,82.

*Vauquelin* entdeckte das Chrom 1797. — Es findet sich in Verbindung mit Eisenoxydul als Chromeisenstein in mächtigen Lagern, seltner als chromsaures Bleioxyd und als färbende Substanz in kleiner Menge in mehreren Mineralien, Serpentin (grünem), Smaragd u. s. w. — Das Chrom erhält man durch Reduction des Chromoxyds oder der Chromsäure im Kohlentiegel oder mit Kohle u. kohlenhaltigen Substanzen gemengt in der Weifsglühhitze; ferner durch zerlegung des Chromchlorürs mit Ammoniak (analog dem Titan [S. 489] und Vanadin [S. 443]). — Es ist ein grauweifses Metall von 5,9 spec. Gewicht; nach letzterer Art erhalten, ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver, welches durch Druck Metallglanz annimmt; sehr spröde und schwer schmelzbar; feuerbeständig; nicht magnetisch. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt das Metall an der Luft unverändert; in der

Glühhitze oxydirt es sich und das pulverförmige verbrennt zu braunem Oxyd; Wasser und die meisten Säuren oxydiren es nicht oder nur schwierig, Flufssäure löst es aber in der Hitze auf. — Man kennt 2 Oxydationsstufen: *Chromoxyd*, $Cr_2O_3$, ein grünes, beim Erhitzen bräunlich werdendes Pulver, bildet mit Wasser *Chromoxydhydrat* von bläulich-grau-grüner Farbe, und mit Säuren die *Chromoxydsalze;* diese sind grün oder blau, werden durch Alkalien grün gefällt, Gallustinktur fällt sie braun, Hydrothionsäure fällt sie nicht, lösliche Schwefelmetalle fällen nur grünes Oxyd. — Die unter dem Namen *braunes Chromoxyd* von manchen Chemikern angenommene Oxydationsstufe ist chromsaures Chromoxyd. — *Chromsäure,* $CrO_3$, eine scharlachrothe, sehr lockere, aus zarten Fäden bestehende, oder dunkelrothe, zusammenhängende Masse, oder hellrothe Krystalle von saurem und herbem Geschmack, zerfliefst an der Luft; die wässerige Lösung ist braun oder gelb; verbindet sich gerne mit stärkeren Säuren, welche Verbindungen schwer zu trennen sind. Bildet mit Basen die *chromsauren Salze;* diese sind meistens gelb oder roth, die der Alkalien sind leicht löslich und schmecken bitter metallisch, wirken brechenerregend, giftig; z. B. einfach chromsaures Kali ist citronengelb, krystallisirt in geraden rectangulären Säulen und deren Abänderungen; doppelt chromsaures ist schön morgenroth, durchsichtig, krystallisirt in ansehnlichen schiefen rectangulären Säulen u. s. w.; beide sind luftbeständig und leicht löslich in Wasser. Mit schweren Metallsalzen bilden sie zum Theil sehr schön gefärbte Niederschläge, so z. B. mit Bleisalzen gelbe oder rothe, mit Silberoxydsalzen purpurrothe, mit Quecksilberoxydulsalzen ziegelrothe. — Von Chlorverbindungen kennt man *Chromchlorür,* $Cr_2Cl_6$, eine glänzende, pfirsichblüthrothe, schwammige, krystallinische Masse, die bei Ausschlufs der Luft nicht flüchtig ist, wird unter Luftzutritt beim Erhitzen zerlegt, und hinterläfst vorzüglich schönes grünes Chromoxydul; löst sich in Wasser mit *dunkelgrüner* Farbe; ferner *chromsaures Chromchlorid,* $CrCl_6 + 2\,CrO_3$, eine blutrothe, sehr flüchtige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die an der Luft dunkelbraungelbe, der salpetrigen Säure ähnliche Dämpfe ausstöfst; verpufft heftig mit Phosphor, löst sich unter Erhitzung in Wasser, seine Dämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, zerfallen in Chlorgas, Sauerstoffgas und Chromoxyd, was die Wände mit Krystallen bedeckt, *Wöhler.* — *Schwefelchrom,* $Cr_2S_3$, ist ein schwarzes, zum Theil krystallinisches, metallglänzendes Pulver, das, an der Luft erhitzt, wie Pyrophor verbrennt, unter Entwicklung von schwefliger Säure. — Vor dem Löthrohr mit Flüssen behandelt, färben sich die Chromverbindungen sowohl in der äufsern als innern Flamme schön grün. — Keine Verbindung des Chroms ist bis jetzt officinell. Aber manche dienen als Reagentien und schöne Malerfarben. Das Chromoxyd (dessen Bereitungsarten siehe in *Poggendorff's* Annalen Bd. 10. S. 46, Bd. 13. S. 494 und Bd. 21. S. 360, *Brandes* Archiv Bd. 23. S. 166, und Magazin für Pharmacie Bd. 22. S. 338, Bd. 26. S. 265 und Bd. 28. S. 301) ertheilt Glasflüssen eine schöne grüne Farbe und dient darum in der Glasmalerei.

## *Uran.* Symb. U.

Atomgew. = 2711,36.

Wurde 1789 von *Klaproth* entdeckt. — Findet sich sparsam als Oxydul in der Pechblende, als Oxyd (Uranocher); mit Phosphorsäure und Schwefelsäure verbunden als Uranglimmer u. s. w. — Das Uran erhält man durch Reduction des Oxyds mit Kohle oder Wasserstoff, oder durch Glühen von kleesaurem Uranoxydul in verschlossenen Gefäfsen, so wie durch Zerlegen des Chlor-Urankaliums durch Wasserstoff in der Glühhitze. — Es wurde bis jetzt (im reinen Zustande) nur als ein braunes oder schwarzes, auch metallischglänzendes Pulver erhalten, welches letztere aus sehr kleinen regelmäfsigen Octaedern zusammengesetzt erscheint, die an den Kanten etwas durchscheinend sind. Verbindet sich in der Kälte nicht mit

Sauerstoff an der Luft, beim Erhitzen verbrennt es wie Kohle. In Wasser oxydirt es sich nicht, auch Salz- und Schwefelsäure greifen es nicht an, Salpetersäure löst es aber leicht auf. — Man kennt zwei Oxydationsstufen des Urans: *Uranoxydul*, U O, als Pechblende natürlich vorkommend; schwarze feste Masse oder schmutziggrünes Pulver; bildet mit Wasser ein graugrünes oder braunes *Hydrat*; mit Säuren die *Uranoxydulsalze*; diese sind grün, schmecken herb und werden durch Alkalien graugrün oder braun gefällt, auflösliche Schwefelmetalle fällen sie schwarz, Gallustinktur rothbraun. — *Uranoxyd*, $U_2$ $O_3$, findet sich als *Hydrat* natürlich a's Uranocher, eine gelbe, zerreibliche Substanz; bildet mit Säuren die *Uranoxydsalze*, gelbe, meistens in Wasser lösliche Verbindungen; werden durch Alkalien gelb, durch Gallustinktur chocoladebraun gefällt. Gegen stärkere Basen verhält sich das Uranoxyd gleichsam als Säure und bildet mit ihnen *uransaure Salze*, gelbe unlösliche Verbindungen. — Chlorverbindungen gibt es auch zweierlei: *Uranchlorür*, U $Cl_2$, und *Uranchlorid*, $U_2$ $Cl_6$, dunkelgrüne und gelblichgrüne, an der Luft zerfliefsliche Salze. — *Schwefeluran* ist schwarz, verbrennt beim Erhitzen an der Luft, und hinterläfst Oxydul. — Vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz oder Borax behandelt, erhalten die Uranoxyde in der äufsern Flamme eine gelbe, in der innern eine grüne Farbe. — (*Arfwedson* und *Berzelius* haben in neuern Zeiten viele Verbindungen des Urans erforscht. Vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. 1. S. 245 u. 359). — Von Uran ist bis jetzt nichts officinell. — Das Oxydul und Oxyd werden in der Porcellanmalerei angewendet.

## *VI. Mangan (Manganum).* Symb. Mn.

Atomgew. = 345,89.

*Synonyme.* Braunsteinmetall, Braunsteinkönig (Magnesium, Manganesium).

Das Mangan wurde 1770 zuerst von *Kaim* und *Winterl*, später von *Scheele* und *Bergmann* als eigenthümlich erkannt. Das regulinische Metall stellte zuerst *Gahn* dar. — Es kommt vorzüglich im Mineralreich ziemlich häufig vor, als Oxyd, Hyperoxydul, Hyperoxydulhydrat und Hyperoxyd, als kohlensaures und kieselsaures Oxydul, als Schwefelmangan u. s. w. — In kleiner Menge im Pflanzen- und Thierreiche.

**§. 712. Das Manganmetall stellt man aus dem Oxyd durch Glühen mit Kohle dar.** Manganoxyd, kohlensaures oder weinsaures Manganoxydul wird öfters mit Oel befeuchtet und geglüht, dann mit Oel oder Alkohol zu einem festen Teig angerieben, in einen mit Kohlenpulver wohl ausgefütterten Tiegel gelegt, mit Kohlenpulver bedeckt, ½ Stunde stark roth geglüht, hierauf der mit frischer Kohle bedeckte Tiegel wohlbedeckt, mit Lehm lutirt und 1½ Stunden der Weifsglühhitze vor dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Das in Körnern von verschiedener Gröfse erhaltene Metall wird in mit Quecksilber gesperrten Gläsern oder zugeblasenen Glasröhren aufbewahrt. (Vergl. auch *Bachmann* in *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 25. S. 74.) — Die Aetiologie ist wie bei allen schwer reducirbaren Metallen (s. Kalium S. 348). — Nach *Pfaff* erhält man auch aus Braunstein durch das Knallgasgebläse ein Metallkorn.

**§. 713. Das Mangan hat folgende *Eigenschaften*: Es ist grauweifs, nicht sehr stark metallglänzend; weich und spröde, von feinkörnigem oder blätterigem Gefüge. Specifisches Gewicht 8,013 (? — nach *John*), äufserst strengflüssig, feuerbeständig. Nicht magnetisch.** — Für sich nicht officinell.

### *Mangan und Sauerstoff.*

§. 714. Das Mangan hat grofse Affinität zum Sauerstoff, es zieht ihn bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft an; in Wasser geworfen oxydirt es sich und entwickelt Wasserstoffgas (welches einen eigenthümlichen Fettgeruch verbreitet). Säuren lösen es leicht auf. — Es bildet mehrere Oxydationsstufen, von denen jetzt 5 genau bekannt sind, nämlich *Manganoxydul, Manganoxyd, Manganhyperoxyd, Mangansaure* und *Ueber-Mangansaure.* Von diesen Oxyden ist eigentlich nur das Hyperoxyd officinell.

### *Manganoxydul.* Formel Mn O.

| | |
|---|---|
| 1 At. Mangan | = 345,89 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Manganoxydul | = 445,89 |

Bildet sich nach *John*, der es für ein Suboxyd hielt, und *Bachmann* beim Zusammenbringen des Metalls mit Wasser unter Ausschlufs des Sauerstoffs, beim Auflösen des Mangans in wässerigen Säuren, und bei Einwirkung starker Säuren auf die höheren Oxydationsstufen des Mangans in der Wärme. — Man erhält es durch Erhitzen des kohlensauren Manganoxyduls (s. u.) in einem pneumatischen Apparate, oder durch Hindurchleiten von Wasserstoffgas durch in einer Röhre schwach glühendes Manganoxyd oder kohlensaures Manganoxyduls; auch durch Glühen eines Gemenges von geschmolzenem Manganchlorür (siehe u.), Salmiak und wasserleerem kohlensauren Natron in verschlossenen Gefäfsen, und Auslaugen der geschmolzenen Salzmasse, wo das Oxydul zurückbleibt; ferner durch längeres Weifsglühen von Manganoxydul oder Hyperoxyd im Kohleutiegel. Weifsgraues, ins Grünliche gehende, oder hellgrünes Pulver, geschmacklos. — An der Luft zieht es bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff an; es läfst sich mit einer glühenden Kohle entzünden, und brennt dann für sich fort wie Zunder zu braunrothem Oxyd. Das aus Manganchlorür erhaltene, so wie das stark geglühte, ist aber nicht so leicht oxydabel; es bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert. — Mit Wasser bildet es ein *Hydrat*, welches ein weifses Pulver ist, das an der Luft schnell braun wird.

Mit Säuren bildet das Manganoxydul die *Manganoxydulsalze.* Diese sind zum Theil löslich, zum Theil unlöslich in Wasser; die löslichen schmecken widerlich herb und bitter; sie sind farblos oder weifs (häufig haben sie eine blafsrothe Farbe. Reine u. kohlensaure Alkalien, phosphorsaure, kleesaure Alkalien und Kaliumeisencyanür fällen ihre Lösungen weifs, der Niederschlag, durch reine Alkalien bewirkt, wird an der Luft schnell braun, Salmiaklösung verhindert diese Bräunung sehr; der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag ist in Salmiaklösung wieder auflöslich. Hydrothionsäure fällt die Manganoxydulsalze nicht, auflösliche Schwefelmetalle fällen sie aber fleischfarben, der Niederschlag wird an der Luft schwarzbraun. — Vor dem Löthrohr gibt sich Manganoxydul und die höhern Oxydationsstufen des Mangans zu erkennen, dafs sie mit Phosphorsalz und Borax in der äufsern Flamme eine amethystrothe Farbe annehmen, welche Farbe in der innern Flamme verschwindet; kohleusaure Alkalien färben sich damit grün. — Bis jetzt wurde von den Manganoxydulsalzen in der Arzneikunde höchst selten Gebrauch gemacht (s. u.).

*Manganoxyd* (*schwarzes Manganoxyd*). Formel: $Mn_2, O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Mangan | = | 691,78 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. Manganoxyd | = | 991,78 |

Findet sich natürlich als *Braunit* und in Verbindung mit Baryt als Hartmangan, Psilomelan. — Bildet sich beim gelinden Glühen des Oxyds unter dem Luftzutritt und beim gelinden Glühen des Hyperoxyds und salpetersauren Manganoxyduls. — Das natürlich vorkommende findet sich in quadratischen Octaedern u. s. w., so wie derb, von dunkelbräunlich schwarzer Farbe; das barythaltige in derben dichten Massen von eisenschwarzer Farbe und schwachem Metallglanz; ist hart, am Stahl Funken gebend, gibt ein dunkel *rothbraunes* Pulver, das künstliche ist ein schwarzes Pulver. — Mit Wasser verbunden kommt es natürlich vor, als *Manganoxydhydrat*; *schwarzes Manganoxydhydrat*, *Manganit*, *Glanzmangan* und *Weichmangan* zum Theil; krystallisirt in geraden rhombischen Säulen, oder kommt meistens in strahligkrystallinischen Massen vor von hell stahlgrauer Farbe und starkem Metallglanz, und 4,32 spec. Gewicht, färbt wenig ab; liefert, zerrieben, ein *dunkelbraunes* Pulver. — Nicht officiell. Gibt beim Erhitzen viel Wasser und sehr wenig Sauerstoff. — Kann, wiewohl mit wenig Vortheil, zur Chlorbereitung benutzt werden. Besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Eisenoxyd und ist mit diesem isomorph.

*Manganhyperoxyd* (*Manganum hyperoxydatum*). Formel: $Mn\,O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Mangan | = | 345,89 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. Manganhyperoxyd | = | 545,89 |

*Synoyme*. *Mangansuperoxyd*, Braunstein, grau Braunsteinerz, Weichmangan zum Theil, Pyrolusit (Superoxydum manganicum, Manganesium oxydatum nativum, Magnesia vitriariorum).

Der Braunstein ist schon lange bekannt, wurde aber vor der Entdeckung des Manganmetalls für ein Eisenerz gehalten; genaue Unterschiede von dem vorhergehenden Oxyd stellten zuerst *Berthier* und *L. Gmelin* auf; *Haidinger* und kürzlich *Turner* beschrieben und untersuchten die natürlich vorkommenden Manganoxyde am genauesten. — Das Manganhyperoxyd kommt häufig im Mineralreich vor.

§. 715. Die *Eigenschaften* des Manganhyperoxyds sind: Es krystallisirt in geraden rhombischen Säulen und deren Abänderungen; kommt aufserdem häufig in zusammengehäuften nadelförmigen Krystallen, krystallinischen Massen u. s. w. vor, von dunkel stahlgrauer Farbe und schwachem Metallglanz, ist weicher als das Manganoxydhydrat, färbt stark ab und liefert ein graulich *schwarzes* Pulver. Specifisches Gewicht 4,3 bis 4,8; geschmacklos, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, insofern es nicht zerlegt wird. — In der Glühhitze entwickelt es Sauerstoff (und wenig oder kein Wasser) und hinterläfst, je nach der angewendeten Temperatur, Oxyd oder Oxydul; desgleichen mit Vitriolöl erhitzt, wobei schwefelsaures Manganoxydul zurückbleibt (S. 199). Mit Salzsäure entwickelt es Chlor (S. 232). Mit schwefliger Säure in Berührung gebracht, bildet es Unterschwefelsäure (S. 268) und Schwefelsäure; salpetrige Säure verwandelt es in Salpetersäure u. s. w.

Seine *Reinheit* erkennt man an den angegebenen Eigenschaften. Es darf nicht mit erdigen und fremden metallischen Theilen vermengt seyn.

Von Kalk und Baryt kann es durch Behandeln mit *verdünnter* Salpetersäure befreit werden. Die krystallinischen Massen sind am vorzüglichsten. Von dem ihm ähnlichen Manganoxydhydrat unterscheidet es sich beim Pulvern. Der Braunstein gibt ein *grauschwarzes*, jenes ein *braunes* Pulver, auch entwickelt das letztere beim Glühen viel Wasser und wenig oder kein Sauerstoffgas. Aus der Menge von Sauerstoff, welche der Braunstein beim Erhitzen mit Schwefelsäure, oder der Menge von Chlor, welche er beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt (S. 199 und S. 232) läfst sich auf dessen Güte schliefsen. (Ueber die Unterscheidungskennzeichen der verschiedenen Braunsteinarten siehe auch vorzüglich Magazin für Pharmacie Bd. 13. S. 3 ff. und Bd. 2 dieses Handbuchs.) Verwechselung mit Magneteisen gibt aufser der abweichenden Krystallform die gröfsere Härte und das gröfsere specifische Gewicht dieses, so wie das verschiedene Verhalten beider vor dem Löthrohr und gegen den Magnet zu erkennen (vergl. auch Bd. 2); mit Bleiglanz, der auch viel schwerer ist, ist sie wohl kaum denkbar.

Der Braunstein wird in der Pharmacie zur Bereitung des Sauerstoffgases, des Chlors, der unterchlorigsauren Salze, der Salznaphtha angewendet. Aufserdem wird er beim Glasmachen, zum Reinigen und Entfärben, so wie zum Violett-, Braun- und Schwarz-Färben desselben angewendet, zum Färben und Marmoriren mancher Seifen; dient als Zuschlag beim Stabeisen- und Stahl-Bereiten.

Mit *Wasser* bildet das Manganhyperoxyd *Manganhyperoxydhydrat*, das man erhält, wenn durch in Wasser vertheiltes kohlensaures Manganoxydul anhaltend Chlorgas geleitet wird, oder man behandelt Manganoxydhydrat, mangansaures Kali (s. u.) mit Salpetersäure. — Entweder ein dunkelbraunes, lockeres, aus glänzenden Blättchen bestehendes Pulver, oder eine schwarzbraune, zusammenhängende Masse, aus gleichen Atomen Hyperoxyd und Wasser bestehend.

*Mangansäure*, Formel: $MnO_3$,

| | |
|---|---|
| 1 At. Mangan | = 345,89 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. Mangansäure | = 645,89 |

ist die vierte Oxydationsstufe des Mangans. Sie bildet sich beim gelinden Glühen des Metalls oder eines Oxyds, besonders des Braunsteins, mit Salpeter oder einem fixen Alkali. Im reinen Zustande kennt man sie nicht. Ihre Verbindung mit Kali ist als *mineralisches Chamäleon* im unreinen Zustande schon lange bekannt. Man bereitet dieses gewöhnlich, indem 1 Theil Braunsteinpulver mit 3 Theilen Salpeter in einem Tiegel so lange *gelinde* geglüht wird, bis die anfangs schmelzende Masse wieder fest und bröckelnd wird, und eine Probe davon in viel Wässer geworfen, demselben sogleich eine satte grüne Farbe ertheilt, welche bald in violett und roth übergeht. Nach *Mitscherlich* werden gleiche Theile Aetzkali und Braunstein geglüht. (Nach *Marabelli* soll kohlensaures Manganoxydul, anstatt Braunstein genommen, schneller und leichter ein vorzügliches Produkt geben.) Hiebei zieht der Braunstein aus der Salpetersäure, oder aus der Luft, und wenn diese ausgeschlossen ist, aus einem Theil Braunstein noch 1 At. Sauerstoff an und bildet Mangansäure, welche mit Kali sich zu mangansaurem Kali vereinigt. — Die warm gepulverte Masse wird in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Es ist eine dunkel schmutzig grüne, stark alkalische Masse, die an der Luft feucht wird, in Wasser leicht mit sattgrüner, bald violett werdender Farbe löslich (s. o.), aus mangansaurem Kali, Kalihydrat (kohlensaurem Kali) u. s. w. bestehend — Um daraus *reines mangansaures Kali* zu bereiten, behandelt man nach *Mitscherlich* die Masse mit Wasser *bei Ausschlufs der Luft*, läfst in verschlossenen Gefäfsen ab-

lagern, und verdampft die vom braunen Rückstand (der aus Manganhyperoxydhydrat besteht) klar abgegossene grüne Flüssigkeit unter der Luftpumpe neben Vitriolöl, wo das Salz anschiefst. Es bildet prächtig grün gefärbte Krystalle, die mit dem einfach schwefelsauren Kali (S. 369) isomorph sind. Besteht aus gleichen Atomen Mangansäure und Kali. — Das mangansaure Kali ist überaus leicht zersetzbar; verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegen es unter Entwickelung von Sauertoffgas und Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat (auf diese Art analysirte *Mitscherlich* die Mangansäure), Salzsäure entwickelt Chlor. Fast alle organische Körper zerlegen das Salz sehr schnell, daher bei dessen Bereitung Papier als Filter und beim Trocknen des Salzes ganz zu vermeiden sind. — Wird das Salz in Aetzkalilauge gelöst, so bleibt die Lösung grün, und durch Verdampfen unter der Luftpumpe erhält man es unverändert wieder. Wird es aber in Wasser gelöst, so verändert sich die Farbe schnell in tief violettroth und es lagert sich ein braunes Pulver ab. — Hiebei wird die Mangansäure zerlegt, 3 At. Mangansäure geben 1 At. Manganhyperoxyd und 1 At. Uebermangansäure 3 Mn + 9 O (3 Mn $O_3$) geben Mn $O_2$ + $Mn_2$ $O_7$.

*Ueber-Mangansäure*, Formel: $Mn_2$ $O_7$,

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Mangan | = | 691,78 |
| 7 At. Sauerstoff | = | 700,00 |
| 1 At. Uebermangansäure | = | 1391,78 |

die fünfte Oxydationsstufe des Mangans, welche mit Alkalien *rothe* Verbindungen eingeht. Dieselbe Veränderung (s. o.) erleidet die grüne, noch Aetzkali haltende Lösung an der Luft, indem sie Kohlensäure anzieht und Ueber-Mangansäure unter Ablagerung von Manganhyperoxydhydrat sich bildet. Andere stärkere Säuren verwandeln die Lösung ebenfalls schnell in roth. — Nach *Mitscherlich* erhält man, wie schon früher *Edwards* und *Chevillot* beobachteten, deshalb eine Verbindung, welche sich in Wasser unter Luftzutritt sogleich roth löst, wenn gleiche Th. Braunstein u. Kalihydrat, oder 1 Th. Braunstein und 1,8 Salpeter, besser 3½ Th. chlorsaures Kali, 4 Theile Braunstein und 5 Theile trockenes Kalihydrat, vorsichtig und anhaltend geglüht werden. Die rothe Lösung verdampft man bis zum Krystallhäutchen, giefst die klare Lauge vom Bodensatz ab und läfst langsam erkalten (hiebei sind ebenfalls alle organischen Körper zu vermeiden, schon in die Flüssigkeit fallender Staub zerlegt sie), wo das Salz in schönen dunkelpurpurrothen Nadeln oder geraden rhombischen Säulen, welche mit überchlorsaurem Kali (S. 360) isomorph sind, anschiefst; dieses Salz ist luftbeständig. Es besteht aus gleichen Atomen Uebermangansäure und Kali. Das Salz ist etwas schwerlöslich in Wasser, in Aetzkalilauge löst es sich ohne Farbenveränderung; die verdünnte wässerige Lösung wird aber auf Zusatz von Aetzkali anfangs violett, dann blau und zuletzt grün; hiebei wird Sauerstoff frei, der vom Wasser absorbirt wird, und die Uebermangansäure verwandelt sich wieder in Mangansäure. Früher glaubte man, dafs hiebei eine basische Verbindung gebildet werde, die *grün* sey, während die *rothe* eine neutrale wäre, was *Mitscherlich* widerlegte. Säuren stellen die rothe Farbe wieder her, wobei wieder Ueber-Mangansäure gebildet wird (s. o.). Wegen diesem Farbenwechsel gab man der (unreinen) Verbindung des Kali's mit Mangansäure den Namen *mineralisches Chamäleon*. Die wässerige rothe Lösung wird auch sehr leicht entfärbt; viele desoxydirende Substanzen, wie fast alle organische, entfärben sie unter Abscheidung von Hyperoxydhydrat, indem sie Sauerstoff anziehen, mehr oder minder schnell. Gegen Salpetersäure u. s. w. verhält sich das Salz wie das mangansaure Kali (s. o.). — Die *Ueber-Mangansäure* erhält man nach *Unverdorben* durch Destillation eines Gemenges von mangansaurem Kali mit wenig Schwefelsäure als einen dunkelrothen Dampf, der sich leicht, zum Theil unter Verpuffen, zersetzt. — Ihre Verbindung mit Wasser erhält man nach *Fromherz*, der sie für Mangansäure hielt, indem durch

in Wasser vertheilten mangansauren Baryt Kohlensäure geleitet wird, bis die Flüssigkeit rothbraun ist, diese wird abgegossen, gekocht, mit wenig Schwefelsäure versetzt, wieder abgegossen und verdampft (das Nähere s. in *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 11. S. 25 und Magazin für Pharmacie Bd. 10. S. 335). Sie krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, oder bildet eine so gefärbte feste Masse, von anfangs süfsem, dann bitterm und herbem Geschmack, färbt die Haut braun, ist etwas schwerlöslich in Wasser, die Lösung ist auch bei sehr wenig Säure noch stark roth gefärbt. Reagirt nicht auf Pflanzenfarben; scheint unter gewissen Umständen flüchtig zu seyn (s. o.). Wird aber durch Hitze und sehr viele desoxydirende Substanzen leicht zerlegt. *Mitscherlich* gelang die Darstellung der festen Uebermangansäure nicht, die wässerige Lösung zerlegte sich beim freiwilligen Verdampfen, schneller bei gelinder Erwärmung in Sauerstoff und Manganhyperoxydhydrat. (Ueber deren Darstellung und ihre Verbindung mit Schwefelsäure von *Hünefeld* vgl. *Schweigger-Seidel's* Journ. Bd. 60. S. 135.) — So wie mit Kali gehen auch die Mangansäure und Ueber-Mangansäure analoge Verbindungen mit Natron, Baryt und den übrigen Alkalien ein. Auch mit schweren Metalloxyden verbindet sich die Ueber-Mangansäure nach *Mitscherlich*. Die meisten über-mangansauren Salze sind leicht löslich in Wasser, bis auf das Silbersalz, welches noch schwerer löslich ist, als das Kalisalz, und darum zur Darstellung anderer über-mangansaurer Salze dient. (Vergl. hierüber vorzüglich *Mitscherlich* in den Annalen der Pharmacie Bd. II. S. 5.) — Officinell ist keine von diesen Verbindungen. Das mineralische Chamäleon wird aber in neuester Zeit zum Entfuseln des Branntweins angewendet, übrigens mit nicht mehr Erfolg als wenn man so viel Aetzkali nimmt als das min. Chamäleon enthält, und die an der Luft geröthete Lösung desselben, über-mangansaures Kali, kann mit als Reagens auf weifsen Arsen (arsenige Säure), jedoch nur mit Vorsicht, angewendet werden, welcher sie aus demselben Grunde, um Arsensäure zu bilden, sehr schnell entfärbt, eine Wirkung, die, wie bemerkt, alle organischen Materien ebenfalls besitzen (S. 306. — Ueber die verschiedenen Manganoxyde vergl. auch *Turner* und *Phillips* in Philosophical Magaz. und Annals of Philosophy, July u. August 1828, ferner März u. April 1829, *Kastner's* Archiv Bd. 14. S. 359 und 424, *Schweigger's* Journ. n. R., Bd. 26. S. 166 ff. und *Bachmann* a. o. a. O.).

## *Mangan und Chlor.*

*Manganchlorür*, Mn $Cl_2$, erhält man durch Erhitzen der krystallisirten Verbindung bei Ausschlufs der Luft. Eine rosenrothe, krystallinische, in der Rothglühhitze schmelzbare, nicht flüchtige Masse, wird, an der Luft erhitzt, partiell zerlegt, zerfliefst an der Luft und löst sich als *wässeriges Manganchlorür;* dieses wird auch erhalten durch Erhitzen von irgend einem Manganoxyd mit Salzsäure, sehr rein bei gelindem Glühen von 1 Theil Salmiak mit 2 Theilen Braunstein und Behandlung des Rückstandes mit Wasser. Es krystallisirt schwierig in blafsrothen, an der Luft zerfliefslichen Tafeln, auch in grofsen dicken vierseitigen Säulen; ist auch in Weingeist leicht löslich, die Lösung brennt, angezündet, mit rother funkelnder Flamme. Chlor und unterchlorigsaurer Kalk schlagen aus der Lösung Manganhyperoxydhydrat nieder. Als Arzneimittel wird es höchst selten gebraucht; dient jedoch zur Prüfung des unterchlorigsauren Kalks (Mag. f. Pharm. Bd. 15. S. 179 u. Bd. 25 S. 73), das geschmolzene Manganchlorür zur Bereitung des Manganoxyduls (S. 447).

*Manganchlorid*, Mn $Cl_4$, erhält man beim Behandeln des Hyperoxyds mit Salzsäure in der Kälte. Dunkelbraune, fast schwarze Flüssigkeit, die nach Chlor riecht und beim Erwärmen sogleich in Chlor und Manganchlorür zerfällt. — Nicht officinell. (Ueber ein flüchtiges Chlormangan siehe Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 122.)

Von den Verbindungen des Mangans mit *Brom*, *Iod* und *Fluor* ist nichts officinell.

## *Mangan und Schwefel.*

Das *Schwefelmangan*, MnS, findet sich natürlich als *Manganglanz* oder *Manganblende*; künstlich bereitet man es durch starkes Glühen eines Gemenges von 5 Theilen geglühtem Braunstein, 2 Theilen Schwefel und 1 Theil Kohle in einem verschlossenen Tiegel. — Das natürliche krystallisirt in schwarzgrauen Würfeln, das künstliche ist ein schwarzgrünes Pulver. — Dieses Salz kann zur Entwickelung der Hydrothionsäure (S. 277) angewendet werden.

*Unterschwefelsaures Manganoxydul* erhält man bei der Bereitung der Unterschwefelsäure (S. 268) als ein zerfliefsliches Salz.

*Schwefelsaures Manganoxydul*, MnO, $SO_3$, erhält man, wenn irgend ein Manganoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt uud geglüht wird; es entwickelt sich Sauerstoffgas (S. 199) und schwefelsaures Manganoxydul bleibt, welches durch Lösen der Masse in Wasser und Krystallisiren zu reinigen ist. — Ein entweder farbloses, oder rosenrothes Salz, das in geschoben vierseitigen Säulen u. s. w. anschiefst, die 4 At. Wasser enthalten und an trockener warmer Luft verwittern; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Das wasserleere Salz wird erst in starker Glühhitze zerlegt. — Bis jetzt nicht officinell. — Nach *Brandes* gibt es mehrere Salze mit verschiedenem Wassergehalt. — Dieses Salz verbindet sich gerne mit andern zu Doppelsalzen und enthält demzufolge Halhydratwasser; so kennt man *schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniak*, *schwefelsaures Manganoxydul-Kali*, und *Geiger* fand zweierlei Arten von *schwefelsaurem Manganoxydul-Natron*. (Vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 11. S. 27.)

## *Mangan und Kohlenstoff.*

Mancher Graphit enthält Mangan und kann zum Theil als *Kohlenmangan* angesehen werden. Die Verbindung erhält man auch künstlich, und das nach S. 446 dargestellte Mangan enthält in der Regel Kohlenstoff.

*Kohlensaures Manganoxydul*, MnO, $CO_2$, findet sich natürlich als Rothmanganerz. Künstlich erhält man es durch Niederschlagen eines löslichen Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Alkali, schnelles Auswaschen des Niederschlags und Trocknen. Das Produkt mufs in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. — Das natürliche kommt zum Theil in rosenrothen Rhomboedern krystallisirt vor, das künstliche ist ein weifses Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser, an der Luft wird es etwas röthlich und bräunlich. Beim Glühen läfst es seine Säure fahren, und es bleibt bei Ausschlufs der Luft Oxydul zurück (dient darum zur Darstellung desselben S. 447); unter Luftzutritt geglüht, hinterläfst es Oxyd. — Nicht officinell.

## *VII. Antimon (Antimonium).* Symb. Sb.

Atomgew. = 806,45.

*Synonyme.* Spiefsglanz, Spiefsglas, Spiefsglanzkönig, Stibium, Regulus Antimonii.

Das Antimon-Metall stellte *Basilius Valentinus* im 15ten Jahrhundert zuerst dar. — Es findet sich häufig im Mineralreich. Selten gediegen, meistens mit Schwefel verbunden.

**§. 716.** Man stellt das Antimon immer aus dem Schwefelantimon dar, und zwar am besten nach folgender Vorschrift: 100 Th. bleifreies Schwefelantimon, 42 Th. Eisen, 10 Th. wasserfreies schwefelsaures Natron und 2½ Th. Kohle wer-

den feingepulvert innig gemischt und bei starker Rothglühhitze zusammengeschmolzen. Die dünnfliefsende Masse wird in einen erwärmten, mit Kreide ausgestrichenen Giefspuckel (S. 186) ausgegossen, und nach dem Erkalten die Schlacken von dem untensitzenden Metall abgeschlagen. (Das so erhaltene, 60—64 pCt. betragende, gewöhnlich noch eisenhaltige, Spiefsglanzmetall heifst *Regulus Antimonii martialis.*) Auf dieselbe Menge der oben vorgeschriebenen Materien kann man anstatt des schwefelsauren Natrons 10 Theile kohlensaures Natron (wasserfreies) nehmen. Nach dem ältesten Verfahren werden von 4 Theilen Schwefelantimon, 3 Theilen rohem Weinstein und 1½ Theilen Salpeter 27 pCt. Regulus, bei Hinweglassung des Salpeters 45 pCt. erhalten; kaliumhaltig erhält man es durch Reduction von Antimonasche mit ½ Theil verkohltem Weinstein.

Das aus rohem Schwefelantimon dargestellte Metall enthält Arsen, Eisen, Schwefel, Kupfer: es wird davon befreit, wenn 16 Theile des obigen Regulus mit 1 Theil Schwefelantimon zusammengeschmolzen und dreimal nacheinander, zuerst mit 2, 1½ und zuletzt mit 1 Theil trockenem kohlensaurem Natron, jedesmal 1 Stunde lang, im Flufs erhalten werden. Nach der dritten Schmelzung ist der Regulus rein.

Wenn man den *käuflichen* Regulus von den angegebenen Beimischungen reinigen will, mufs je nach dem Eisen- oder Schwefelgehalt der Zusatz von Schwefelantimon und kohlensaurem Natron vergröfsert werden, bei sehr eisenhaltigem bis zu der doppelten Menge. Nach *Wöhler* reinigt man das Antimon von Arsen durch Verpuffung von 10 Theilen Regulus, 12 Theilen Salpeter und 15 Theilen kohlensaurem Natron, wäscht den Rückstand sorgfältig aus und reducirt ihn mit schwarzem Flufs. Das erhaltene Metall enthält Eisen, Kupfer und Kalium. Bleihaltiges Antimon kann nur auf nassem Wege von dem Blei gereinigt werden.

*Erklärung.* Wenn Schwefelantimon und Eisen geglüht werden, so verbindet sich der Schwefel mit dem Eisen zu Schwefeleisen und das Antimon wird frei. Durch die Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron entsteht Schwefelnatrium, was sich mit dem Eisen zu einer leichtschmelzbaren, sehr flüssigen Schlacke verbindet. Man kann das Schwefelantimon ohne weiteren Zusatz durch metallisches Eisen reduciren, in diesem Fall verliert man über ⅓ des Antimons, was sich verflüchtigt, indem zur Schmelzung des Schwefeleisens eine viel höhere Temperatur gegeben werden mufs; Schwefeleisen und Regulus Antimonii haben sehr nahe einerlei specifisches Gewicht, so dafs ihre Scheidung schwierig erfolgt, auch ist das erhaltene Metall sehr reich an Schwefeleisen. Allem diesen wird durch den Zusatz einer Materie, wodurch das Schwefeleisen leichtflüssiger wird, vorgebeugt. Beim Zusammenschmelzen von kohlenhaltigem kohlensaurem Kali mit Schwefelantimon reducirt die Kohle das Kali, es entsteht Kohlenoxydgas und Kalium, welches dem Schwefelantimon eine gewisse Quantität Schwefel entzieht, wodurch ein Theil des Antimons abgeschieden wird. Bei der ersten Reinigungsmethode bildet sich Schwefelnatrium, Schwefelarsen, Schwefeleisen und Schwefelkupfer, welche mit einander als eine sehr leichtflüssige Schlacke sich auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls begeben. Wenn der Regulus keinen Arsen, sondern blos Eisen und Kupfer enthält, so dient die nämliche Vorschrift, um ihn von beiden zu befreien. — Nach *Wöhler's* Methode wird arsensaures, antimonigsaures und antimonsaures Kali (s. u.) gebildet, durch Waschen mit Wasser wird das arsensaure Kali entfernt.

§. 717. Die *Eigenschaften* des Antimons sind: Es ist

silberweifs (das gewöhnliche eisenhaltige aber zinnweifs), stark glänzend, hat beim langsamen Erkalten strahlig-kleinblätteriges Gefüge, bei schneller Abkühlung ist es grofsblätterig, krystallisirt in Rhomboedern und deren Abänderungen; hat ein specifisches Gewicht von 6,7 bis 6,8; ist nicht sonderlich hart, sehr spröde und leicht pulverisirbar. Schmilzt in schwacher Rothglühhitze, ist in starker Weifsglühhitze nicht flüchtig in bedeckten Gefäfsen, bei Luftzutritt (z. B. vor dem Löthrohr) vollständig schon in der Rothglühhitze in weifsen geruchlosen Nebeln.

*Prüfung auf die Reinheit.* Es mufs schön weifs und glänzend seyn; mit Salpeter verpufft einen weifsen Rückstand hinterlassen, ist er gelb, so ist es eisen- oder blei-haltig. Mit Salpetersäure oxydirt darf die verdünnte, über dem erzeugten Niederschlag stehende, Flüssigkeit von Kaliumeisencyanür nicht braun oder blau gefällt werden. Die mit Kali fast neutralisirte Flüssigkeit darf mit schwefelsaurem Natron keinen weifsen Niederschlag bilden. Kalinmhaltiges Antimon ist grau, hat eine faserige Textur, schmeckt alkalisch; entwickelt, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas. Die gefährlichste Beimischung, welche leider häufig vorkommt, ist die mit *Arsen.* Man glühe das Metall vor dem Löthrohr auf der Kohle, ist es arsenhaltig, so verbreitet sich im ersten Moment der Schmelzung ein knoblauchartiger Geruch; dieses ist die einfachste und sicherste Prüfung. Oder man verwandelt das Metall in Schwefelantimon, löst es feingepulvert in kochender mäfsig concentrirter Salzsäure, kocht den unlöslichen Rückstand wiederholt damit und zuletzt mit Wasser aus. Dieser Rückstand ist Schwefelarsen, gemengt mit etwas Schwefelblei und Schwefelkupfer, der Arsen kann daraus, wie bei Arsenvergiftung angegeben, reducirt werden. Da das Wasserstoffgas aus gewöhnlichem Zink häufig Arsenwasserstoff enthält, so hat man bei seiner Anwendung zu dieser Reduction Rucksicht darauf zu nehmen. Kalinmhaltiges Antimon entwickelt mit Wasser geruchloses Wasserstoffgas, bei einem Arsengehalt Arsenwasserstoffgas, *Serullas.* Beim Verpuffen von Salpeter mit Antimon bleibt der Arsengehalt als Arsensäure, verbunden mit Antimonsäure, unlöslich in dem Rückstand.

*Anwendung.* Ehedem hatte man von Antimonmetall die sogenannten *Brechbecher,* in welchen über Nacht Wein stehen gelassen wurde, der als Brechmittel diente, und die *immerwährenden Purgirpillen.* Mit Recht sind diese Mittel jetzt aufser Gebrauch. — Das Antimon liefert aber sehr wichtige officinelle Verbindungen.

## *Antimon und Sauerstoff.*

§. 718. Das Antimon verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Das Metall überzieht sich an *feuchter* Luft nach und nach mit einem schwarzgrauen Pulver, welches von *Berzelius* für ein *Suboxyd,* von *Proust* aber für ein Gemenge von Metall und Oxyd angesehen wird. — Bestimmt kennt man drei Oxydationsstufen des Antimons: das *Oxyd,* die *antimonige Säure* und die *Antimonsäure.*

*Antimonoxyd (Antimonium oxydatum).* Formel: $Sb_2O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Antimon | = | 1612,90 |
| 3 At. Sauerstoff | = | 300,00 |
| 1 At. Antimonoxyd | = | 1912,90 |

*Synonyme.* Antimon- oder Spiefsglanz-Oxydul, unterantimonige Säure (Stibium oxydulatum, Oxydulum et Oxydum stibicum).

Im unreinen Zustande:

*Spiefsglanzglas (Vitrum Antimonii).*

*Synonyme.* Verglastes Spiefsglanzoxyd (Antimonium oxydatum vitrificatum).

Die Bereitung des reinen Antimonoxyds lehrte zuerst *Proust* 1802. — Findet sich natürlich als Antimonblüthe (Weifsspiefsglanzerz). Das Spiefsglanzglas stellte *Basilius Valentinus* schon im 15ten Jahrhundert dar. — Bildet sich beim Glühen von Antimonmetall oder Schwefelantimon, wo es als ein weifser Nebel aufsteigt, der sich an kalte Körper als ein zartes lockeres Pulver, oder in glänzenden Nadeln (*Spiefsglanzblumen*, *Flores seu Nix Antimonii*) anlegt, beim Zusammenbringen von Antimonchlorür mit Wasser und beim Behandeln von Antimonmetall oder Schwefelantimon mit Salpetersäure, beim Schmelzen von Spiefsglanzasche oder beim Glühen von Antimonsäure mit Metall oder Schwefelmetall.

§. 719. Man erhält das reine Antimonoxyd auf verschiedenen Wegen: 1) Von ausgezeichneter Schönheit durch Erhitzen des Metalls in einem schiefstehenden, lose verschlossenen, hohen Tiegel; bei Rothglühhitze verbrennt das Metall zu Oxyd, was sich in glänzenden weifsen Nadeln in dem oberen Theil des Tiegels sublimirt, der Tiegel wird, wenn er sich damit angefüllt hat, davon entleert. (Wenn das Metall rein war, erhält man von einem Pfunde etwas mehr als 18 Unzen Oxyd.) 2) Algarothpulver (s. u.) oder (am vortheilhaftesten zur Bereitung von Brechweinstein) basisch schwefelsaures Antimonoxyd (s. u.) werden im noch feuchten Zustande mit verdünnter kohlensaurer Kali- oder Natron-Lösung digerirt und hierauf der Rückstand wohl gewaschen.

Das Spiefsglanzglas erhält man durch Schmelzen der Spiefsglanzasche (S. 457) mit oder ohne Zusatz von Schwefelantimon, bei raschem Feuer und Ausgiefsen der fliefsenden Masse auf eine kalte Platte. Die Spiefsglanzasche darf nicht zu wenig und nicht zu viel geröstet seyn, in ersterem Fall erhält man ein dunkles undurchsichtiges Glas, im letztern keine gut geflossene, sondern eine blafsgelbe undurchsichtige Masse. Letzterem hilft man ab durch Zusatz kleiner Mengen Schwefelantimon oder Schwefel, bis die Masse die gehörige Durchsichtigkeit und Farbe hat.

*Erklärung.* Das in dem Algarothpulver enthaltene Antimonchlorür wird durch Zusatz von Alkali zersetzt und alles Chlor durch Waschen entzogen. — Das Schwefelspiefsglanz oder der Schwefel der Spiefsglanzasche entzieht der antimonigen Säure (S. 457) einen Theil Sauerstoff, es entwickelt sich schweflige Säure und bildet sich Antimonoxyd, welches mit etwas Schwefelantimon das leicht schmelzbare Spiefsglanzglas darstellt.

§. 720. Die *Eigenschaften* des reinen Spiefsglanzoxyds sind: Es krystallisirt in zwei Formen, das Weifsspiefsglanzerz in weifsen, diamantglänzenden, geraden rhombischen, und ungleich sechsseitigen Säulen, das sublimirte in Nadeln von derselben Form, auf welchen dimorphe in Gestalt von sehr regelmäfsigen Octaedern aufsitzen, das auf nassem Wege er-

haltene ist ein graulich-weifses Pulver; geschmacklos und unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen gelb, schmilzt leicht in schwacher Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer grauweifsen, strahlig krystallinischen, seidenglänzenden Masse; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich leicht in weifsen geruchlosen Nebeln; wirkt *brechenerregend*. Das Spiefsglanzglas ist eine hyacinthrothe, durchsichtige, gewichtige, spröde, glasähnliche Masse; verhält sich sonst dem reinen Oxyd analog. — Das Spiefsglanzglas enthält etwa 1/50 Schwefelantimon; ferner etwas Eisen, Kieselerde und die übrigen das Antimon meistens verunreinigenden Metalle. — Es ist sehr wenig in Wasser löslich. Das auf nassem Wege dargestellte trockene Oxyd verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper an der Luft zu antimoniger Säure, läfst sich mit Schwefelantimon ohne Zersetzung zusammenschmelzen, verbindet sich mit Kali und Ammoniak, verwandelt sich bei Berührung mit einem löslichen Schwefelmetall in Crocus Antimonii.

*Prüfung.* Es mufs die angegebene Farbe haben, in der Hitze leicht schmelzen, ohne erstickende Nebel von Chlorantimon (S. 461) zu entwikkeln. Kali darf ihm keine Säure entziehen. In mäfsig concent. Salzsäure mufs es leicht und ohne Rückstand (antimonige oder Antimonsäure) auflöslich seyn, die in der Kälte klare Auflösung mufs mit Hydrothionsäure und hydrothionsaurem Ammoniak einen orangefarbenen Niederschlag geben. Es mufs mit Weinstein Brechweinstein liefern. Auf die übrigen Beimischungen wird es wie das Metall (S. 454) geprüft. — Die schöne hyacinthrothe Farbe des Spiefsglanzglases ist ein Zeichen seiner Güte; zu dunkles Glas enthält zu viel Schwefelantimon.

In der Pharmacie wird das Spiefsglanzoxyd vorzüglich zu Brechweinstein und Antimonchlorür verwendet. Das Spiefsglanzglas wird ebenfalls zu mehreren Antimonpräparaten verwendet; wegen seinem Eisengehalt ist es aber zur Bereitung des Brechweinsteins weniger tauglich als das Oxyd.

§. 721. Das Antimonoxyd besitzt schwach saure Eigenschaften; auf nassem Wege dargestellt und mit Kalilauge übergossen, entsteht körnig krystallinisches Antimonoxydkali; es zerlegt auf nassem Wege die kohlensauren Alkalien nicht, damit zusammengeschmolzen entsteht antimonigsaures Alkali, unter Abscheidung von 1/3 Metall $4\,(Sb_2O_3) + 3\,KO = 3\,(Sb_2O_4, KO) + 2\,Sb$. Eine Auflösung von Antimonoxyd in Kalilauge absorbirt mit grofser Begierde Sauerstoffgas aus der Luft und verwandelt sich in antimonigsaures Kali, was sich krystallinisch abscheidet.

§. 722. Mit Säuren bildet das Antimonoxyd die *Antimonoxydsalze*. Diese sind farblos, oder, bei Eisengehalt, blafsgelb. Durch viel Wasser werden die löslichen zum Theil in saure und basische Salze (zum Theil auch vollständig) zerlegt. Hydrothionsäure färbt oder fällt sie orange. — Zink, Kadmium und Eisen fällen sie metallisch. Sie wirken brechenerregend.

*Antimonige Säure (Acidum stibiosum).* Formel: $Sb_2 O_4$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Antimon | = | 1612,90 |
| 4 At. Sauerstoff | = | 400,00 |
| 1 At. antimonige Säure | = | 2012,90 |

*Synonyme.* Antimonoxyd (Stibium oxydatum, Oxydum stibicum).

Im unreinen Zustande:

*Spiefsglanzasche (Cinis Antimonii).*

Die Spiefsglanzasche soll schon im 1sten Jahrhunderte nach *Chr. G.* bekannt gewesen seyn. Bestimmt erwähnen sie *Aetius* im 6ten und *Geber* im 8ten Jahrhundert — Die antimonige Säure bildet sich beim Rösten von Schwefelantimon und Erhitzen von Antimonoxyd unter Luftzutritt und beim starken Glühen von Antimonsäure.

§. 723. Man erhält die Spiefsglanzasche beim Rösten des Schwefelantimons unter dem Zutritt der Luft. Das gepulverte Schwefelantimon wird auf einem flachen irdenen unglasirten Geschirr ein Paar Linien hoch ausgebreitet, und unter beständigem Rühren anfangs bei gelinder Wärme, die langsam nach und nach gesteigert wird, geröstet, bis zuletzt in der Dunkelrothglühhitze sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. (Sollte durch zu schnelles Feuer die Masse anfangs zusammenballen, so mufs sie aufs Neue zerrieben und geröstet werden.) Die reine antimonige Säure erhält man durch starkes Glühen der Antimonsäure. — Die Spiefsglanzasche ist ein aschgraues Pulver, welches eine veränderliche Menge (etwa 1/10) Schwefelantimon, Antimonoxyd und in der Regel die fremden Schwefelmetalle des rohen Schwefelantimons enthält. Die reine Säure ist ein weifses Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Geschmacklos, unlöslich in Wasser und Säuren. Lakmus nicht röthend. — Wird durch doppelt hydrothionsaures Ammoniak in der Kälte nicht verändert.

*Erklärung.* Schwefelantimon oxydirt sich beim Rösten unter dem Luftzutritt, es bildet sich schweflige Säure, welche entweicht, und Antimonoxyd, was bei weiterem Erhitzen durch Aufnahme von Sauerstoff in antimonige Säure übergeht; als Spiefsglanzasche ist sie meistens gemengt mit Schwefelantimon und Oxyd. — Antimonsäure wird durch starkes Glühen unter Verlust von Sauerstoff in antimonige Säure umgewandelt.

*Anwendung* der Spiefsglanzasche zur Darstellung des *Spiefsglanzglases* (*Vitrum Antimonii* S. 455): Zur Bereitung des Brechweinsteins taugt sie nach *Geiger's* Versuchen nicht, denn sie liefert nur wenig und ein unreines Salz. — Das *Pulvis antimonialis* pharm. Lond. oder *James powder* ist ein Gemenge von phosphorsaurem Kalk und Spiefsglanzasche. Man erhält es, indem 1 Theil gepulvertes Schwefelantimon mit 2 Theilen geraspeltem Hirschhorn gemengt, in einen glühenden Tiegel geworfen und so lange gerührt wird, bis keine schweflige Dämpfe mehr erscheinen und die Masse grau ist; dann wird sie zu Pulver zerrieben und nochmals in einem verschlossenen Tiegel bei nach und nach verstärktem Feuer 2 Stunden roth geglüht. — Die *reine* antimonige Säure wird nicht als Arzneimittel gebraucht.

Mit Wasser bildet sie ein *Hydrat*, welches durch Zerlegen eines antimonigsauren Salzes mit einer wässerigen Säure erhalten wird. — Weisses, Lakmus röthendes Pulver. — Dieses bildet mit Basen die leicht zerlegbaren antimonigsauren Salze, welche zum Theil beim Erhitzen verglimmen und dann schwer zerlegbar sind. — Nicht officinell.

*Antimonsäure (Acidum stibicum).* Formel: $Sb_2 O_5$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Antimon | = 1612,90 |
| 5 At. Sauerstoff | = 500,00 |
| 1 At. Antimonsäure | = 2112,90 |

Diese Säure wurde im reinen Zustande zuerst 1811 von *Berzelius* erkannt. — Sie findet sich natürlich als Antimonocher.

§. 724. Die Antimonsäure bildet sich beim Verpuffen des Antimons oder Schwefelantimons mit überschüssigem Salpeter; beim Erhitzen des Antimons mit Quecksilberoxyd, wobei Verpuffung entsteht; beim Erhitzen des salpetersauren Antimonoxyds. Beim Vermischen von Antimonperchlorid (S. 463) mit Wasser. — Sie wird am besten erhalten, indem das nach S. 459 dargestellte einfach salpetersaure Antimonoxyd, ohne die überschüssige Säure zu entfernen oder es mit Wasser zu waschen, so lange gelinde erhitzt wird, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, oder man setzt dem Antimonperchlorid nach und nach so lange Wasser zu, als ein Niederschlag entsteht, wäscht diesen mit Wasser aus und glüht ihn gelinde. — Das Oxyd zieht aus der durch Erhitzen zerlegtwerdenden Salpetersäure Sauerstoff an, und bildet Antimonsäure. Antimonperchlorid verwandelt sich auf Zusatz von Wasser in Antimonsäurehydrat und Salzsäure; ersteres verliert durch Erhitzen sein Wasser.

§. 725. Die *Eigenschaften* der Antimonsäure sind: Es ist ein strohgelbes oder blafs citronengelbes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkel gelbroth wird (ohne zu schmelzen); geschmacklos; unlöslich in Wasser; Lakmus nicht röthend; unschmelzbar. — In starker Glühhitze wird es in Sauerstoffgas und antimonige Säure zerlegt. Doppelt hydrothionsaures Ammoniak bildet damit keinen Kermes, oder Crocus.

Mit Wasser bildet es *Antimonsäurehydrat*, welches erhalten wird, wenn die beim Niederschlagen der Antimonsäure aus Antimonperchlorid erhaltene Säure nicht geglüht wird, oder die beim Verpuffen des Antimons oder Schwefelantimons mit überschüssigem Salpeter erhaltene Masse (Antimonium diaphoreticum non ablutum) mit Wasser ausgelaugt, und die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt wird. Das niederfallende Pulver wird wohl ausgewaschen und getrocknet. — Es ist ein sehr zartes, weifses, geschmackloses Pulver, etwas löslich in Wasser; röthet Lakmus. — War ehedem mehr als jetzt unter dem Namen *Perlmaterie (Materia perlata)* officinell. Das nach letzterer Methode bereitete ist häufig arsenhaltig (die Prüfung hierauf s. S. 454).

§. 726. Mit den Basen bildet die Antimonsäure die *antimonsauren Salze*. Die Verwandtschaft der Antimonsäure zu den Basen ist meistens gering. Die Salze werden durch die meisten Säuren zerlegt. Mit vorherrschender Säure sind die antimonsauren Alkalien in Wasser unlöslich, die neutralen zum Theil löslich. In den neutralen antimonsauren Salzen verhält

sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5. Sie verglimmen zum Theil in der Hitze, und sind dann schwerer zerlegbar.

## *Antimon und Stickstoff.*

### *Salpetersaures Antimonoxyd, basisches (Antimonium oxydatum sub-nitricum).*

*Synonyme.* Basisch salpetersaures Spiefsglanzoxyd (Sub-Nitras stibicus).

Salpetersaures Antimonoxyd bildet sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf Antimonmetall oder Schwefelantimon. Früher glaubte man, die Salpetersäure verwandle das Antimonmetall in Antimonsäure, was aber *Bucholz* schon vor längerer Zeit widerlegte und *Geiger* später bestätigte.

§. 727. Das basisch salpetersaure Antimonoxyd erhält man, indem feingepulvertes Antimon, welches zu diesem Gebrauch nicht chemisch rein zu seyn braucht, mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, erhitzt und nach und nach in kleinen Portionen unter fleifsigem Umrühren verdünnte Salpetersäure zugesetzt wird, bis alles Antimon oxydirt ist, oder man digerirt das feingepulverte Metall mit verdünnter Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und alles in ein grauweifses Pulver verwandelt ist. (Zu 1 Theil Metall bedarf man ungefähr eben so viel verdünnte Säure). Hiebei bildet sich *einfach salpetersaures Antimonoxyd,* stets gemengt mit wechselnden Mengen antimoniger oder Antimonsäure, deren Bildung nicht vermieden werden kann, deshalb zur Darstellung von Antimonoxyd-Präparaten unvortheilhaft. Man verdünnt nun das Ganze mit etwa 2 Theilen destillirtem Wasser, läfst es unter fleifsigem Schütteln einige Zeit kalt in Berührung, giefst das Klare ab und wäscht den Rückstand noch mit wenig Wasser.

*Erklärung.* Wenn Salpetersäure mit Antimon (oder Schwefelantimon) erhitzt wird, so oxydirt sich das Metall auf Kosten eines Theils Säure und bildet Antimonoxyd, (antimonige und Antimonsäure, je nach der Temperatur und Concentration der Säure), das mit der unzerlegten Salpetersäure sich zu salpetersaurem Antimonoxyd verbindet. Gleichzeitig wird auch Wasser zerlegt und salpetersaures Ammoniak gebildet. Wenig Wasser zerlegt das Salz partiell, nimmt den gröfsten Theil Säure mit sehr wenig Antimonoxyd weg und es bleibt ein basisches Salz zurück. Enthält das Metall fremde Metalle, so bleiben diese gelöst und werden durch Auswaschen entfernt, Arsen bleibt als arsenige oder Arsensäure in Verbindung mit antimoniger Säure ungelöst.

§. 728. Die *Eigenschaften* des basisch salpetersauren Antimonoxyds sind: Es ist ein graulich-weifses Pulver; fast geschmacklos. Besteht nach *Bucholz* aus 84⅔ Antimonoxyd und 15⅓ Salpetersäure. Ist unlöslich in Wasser, wird aber durch Behandeln mit viel Wasser vollständig zerlegt, die Säure tritt mit sehr wenig Oxyd an das Wasser und Anti-

monoxyd bleibt, gemengt mit antimoniger und Antimonsäure, zurück. Wird es für sich erhitzt, so verwandelt es sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen in Antimonsäure (S. 458).

### *Antimon und Chlor.*

§. 729. Das Antimon verbindet sich in 3 Verhältnissen mit Chlor, zu *Antimonchlorür*, *Antimonchlorid* und *Antimonperchlorid*, von denen das Antimonchlorür und Antimonperchlorid allein im reinen Zustande dargestellt werden können.

### *Wasserfreies* und *wasserhaltiges Antimonchlorür* (*Chloretum stibicum*), ferner *Antimonchlorür-Antimonoxyd.*

*Synonyme.* Einfach Chlorantimon, anderthalb Chlorantimon, Spiefsglanzöl, Spiefsglanzbutter (Antimonium chloratum, Stibium sesquichloratum, Oleum seu Butyrum Antimonii, Causticum antimoniale), und salzsaures Antimonoxyd, salzsaure Spiefsglanzoxydulflüssigkeit (Antimonium muriaticum oxydatum, Liquor Stibii muriatici, Liquor Chloreti Stibii, Murias oxyduli Stibii liquidus). — *Synonyme des Antimonchlorür-Antimonoxyds.* Basisch salzsaures Antimonoxyd, Algarothpulver, englisches Pulver, Lebensmerkur (Antimonium submuriaticum oxydatum, Pulvis Algarothi, Pulvis anglicus, Mercurius vitae).

Die Spiefsglanzbutter zu bereiten lehrte *Basilius Valentinus* im 15ten Jahrhundert; das Algarothpulver wurde im 16ten Jahrhundert von *Algaroth* und *Paracelsus* entdeckt.

#### a) *Wasserfreies Antimonchlorür.* Formel: $Sb_2Cl_6$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Antimon | = | 1612,90 |
| 6 At. Chlor | = | 1327,95 |
| 1 At. Antimonchlorür | = | 2940,85 |

§. 730. Zur Darstellung des wasserfreien Antimonchlorürs unterwirft man wasserhaltiges Antimonchlorür der Destillation, und wechselt die Vorlage, sobald das Uebergehende in dem Hals der Retorte, oder ein Tropfen davon auf einem kalten Körper, fest wird; was von diesem Zeitpunkte an übergeht, ist reines Antimonchlorür.

Es kann auch durch Destillation von 1 Theil Antimon mit 3 Theilen Quecksilberoxyd, oder von 1 Theil des letzteren mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelantimon, oder von 1 Theil trockenem schwefelsauren Antimonoxyd mit 2 Theilen Kochsalz dargestellt werden.

§. 731. Die *Eigenschaften* des wasserfreien Antimonchlorürs sind: Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, weifse, strahlig krystallinische Masse, welche beim langsamen Anziehen von *sehr* wenig Wasser zum Theil in wasserhellen Krystallen, die vierseitige Säulen bilden, anschiefst; bei 100° schmelzbar, siedet bei 180°, raucht sehr schwach an feuchter Luft, riecht unangenehm scharf; wirkt ätzend; zerfliefst an der Luft; wenig Wasser verwandelt es *ohne Erwärmung* in eine milchige Flüssigkeit, durch Zusatz von viel Wasser wird

es in Algarothpulver und Salzsäure zerlegt; in concentrirter Salzsäure löslich, und damit in allen Verhältnissen mischbar.

b) *Wasserhaltiges Antimonchlorür.*

§. 732. Das Wasser- und Salzsäure-haltige Antimonchlorür bereitet man zum pharmaceutischen Gebrauche: 1) indem man 1 Theil sehr fein pulverisirtes Schwefelantimon in 5 Theilen concentrirter Salzsaure (von 22° *Baumé*) auflöst, die durch Ruhe geklärte Flüssigkeit so weit abdampft, bis sie ein spec. Gew. von 1,345 bis 1,355 besitzt. 2) Oder: indem man 1 Theil gepulvertes Antimon mit 5 Theilen Salzsäure übergiefst, so lange in kleinen Portionen Salpetersäure zusetzt, bis dafs das Metall gelöst ist, und mit der Auflösung wie in 1) verfährt. Hat man reine Materialien genommen, so ist eine Destillation nicht nöthig; bei Anwendung von käuflicher Salzsäure und gewöhnlichem unreinen Metall oder Schwefelantimon mufs die Flüssigkeit, sobald sie das angegebene spec. Gewicht besitzt, in eine Retorte gebracht, und, ohne die Vorlage zu wechseln, rectificirt werden. Im Anfang geht Salzsäure über, in welcher sich das zuletzt kommende wasserfreie Chlorür wieder löst. Scheidet sich bei Anwendung der zweiten Methode, während dem Zusatz der Salpetersäure, ein weifses Pulver (antimonige oder Antimonsäure) ab, so mufs Metall und freie Salzsäure zugesetzt werden, worauf es sogleich verschwindet. Die Destillation mufs des starken Aufstossens wegen im Sandbade geschehen; in die Retorte legt man etwas Metall. Enthält die käufliche Salzsäure Schwefelsäure, so bleibt in der Retorte schwefelsaures Antimonoxyd.

Nach älteren Vorschriften kann man dieses Präparat auch erhalten, wenn 2 Theile Crocus Antimonii, 6 Theile trockenes Kochsalz, 4 Theile Schwefelsäure und 2 Theile Wasser, oder 6 Theile Kochsalz, 5 Theile Antimonoxyd, 7 Theile Schwefelsäure und 3½ Th. Wasser, oder 1 Theil trockenes schwefelsaures Antimonoxyd mit 2 Theilen Kochsalz der Destillation unterworfen werden.

*Erklärung.* Schwefelantimon ($Sb_2 S_3$) zerlegt sich mit 3 At. Salzsäure 3 ($Cl_2 H_2$) und bildet Antimonchlorür ($Sb_2 Cl_6$) und Schwefelwasserstoff 3 ($S H_2$). Salpetersäure und Salzsäure zusammengebracht, zerlegen sich in Chlor, welches sich mit dem Metall verbindet, und in salpetrige Säure, welche entweicht.

§. 733. Die *Eigenschaften* des wasserhaltigen Antimonchlorürs sind: Es ist eine tropfbare, wasserhelle Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz (gewöhnlich ist sie gelblich gefärbt von Eisenoxydgehalt); spec. Gew. 1,2 bis 1,5. Stöfst an der Luft (bei überschüssiger Salzsäure) erstickende weifsgraue Nebel aus; wirkt sehr ätzend. Mit Wasser versetzt, läfst sie ein weifses Pulver, Algarothpulver, fallen. — Ihre Güte besteht vorzüglich darin, dafs sie, mit einer hinreichenden Menge Wasser vermischt, viel Algarothpulver fallen läfst, so dafs sich das Gemenge bei ungefähr 6 Theilen Wasser breiartig verdickt. — Läfst sie nur wenig oder kein Algarothpulver fallen, so taugt sie nichts. — Wird in der Chirurgie als Aetzmittel angewendet.

c) *Antimonchlorür-Antimonoxyd.*

*Synonyme.* Siehe oben.

§. 734. Das Antimonchlorür-Antimonoxyd (Algarothpulver) erhält man durch Vermischen des reinen oder Wasser- und Salzsäure-haltigen Antimonchlorürs mit Wasser. — Es wird der Flüssigkeit so lange Wasser zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, aber nicht überschüssiges, weil sonst ein Theil des Niederschlags wieder verschwindet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und anfangs mit wenig, später mit mehr kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. — Hat man die Absicht, Algarothpulver darzustellen, so bedient man sich am besten der bei dem wasserhaltigen Antimonchlorür unter 1) gegebenen Vorschrift, wobei die Anwendung von reinen Materialien und Destillation nicht nöthig ist. Man dampft die Auflösung des Schwefelantimons in einer weiten Porcellanschale unter einem gutziehenden Rauchfange bis zu $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens der Salzsäure ab, und vermischt mit 10 bis 12 Theilen Wasser. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dafs die Flüssigkeit frei von Hydrothionsäure sey, weil sich sonst der Niederschlag röthlich färbt.

§. 735. Die *Eigenschaften* des Algarothpulvers sind: Es ist ein weifses Pulver (der Niederschlag erscheint anfangs in voluminösen Flocken; bleibt derselbe einige Tage mit der sauren Flüssigkeit in Berührung, so verwandelt er sich in weifse silberglänzende Blättchen und Nadeln); schmeckt ekelhaft metallisch; wirkt sehr brechenerregend; sehr schwerlöslich in reinem Wasser. — Die Zusammensetzung dieses Präparates wechselt mit der Quantität Wasser, die man zum Auswaschen verwendet hat; das krystallinische ist eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür; letzteres vermindert sich beständig beim Auswaschen; der Oxydgehalt wechselt von 86 bis 94 pCt. — Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen destillirt anfangs Butyrum Antimonii über, und Antimonoxyd bleibt, dieses kommt in schwacher Glühhitze in Flufs, in stärkerer verflüchtigt es sich vollständig; kohlensaure Alkalien entziehen ihm die Säure und lassen reines Oxyd zurück.

Seine *Reinheit* erkennt man daran, dafs es beim Erhitzen leicht schmilzt, und sich überhaupt wie angeführt verhält; ist es unschmelzbar und feuerbeständig, so ist es Antimonsäure. Auch mufs es sich in Salzsäure leicht und ohne Brausen auflösen; die Auflösung wird nach S. 454 geprüft.

Dient vorzüglich zur Bereitung des Brechweinsteins und Antimonoxyds. — Das aus Schwefelantimon und Salzsäure dargestellte Antimonchlorür ist immer arsenfrei, deshalb das daraus erhaltene Algarothpulver vorzüglich anwendbar zu Spiefsglanzpräparaten ist; nach allen übrigen Methoden enthält es arsenige oder Arsensäure, wenn die dazu verwendete Antimonverbindung arsenhaltig war. — Die saure Flüssigkeit, woraus das Algarothpulver abgeschieden wurde, dient zum Reinigen von gelbem Wachsleder; ferner um Eisenwaaren einen dünnen Rostüberzug zu geben, und sie so vor weiterem Rosten zu schützen. — Den Rest von Antimonoxyd kann man durch Neutralisation mit Kreide daraus fällen, dieses Oxyd ist kalkhaltig.

## *Antimonchlorid* (*Chloridum stibiosum*). Formel: $Sb_2Cl_6$.

*Synonyme.* Salzsaure antimonige Säure, wässeriges anderthalb Chlorantimon, Antimonsuperchlorür. — Man erhält es etwas schwierig durch Auflösen von antimoniger Säure in concentrirter Salzsäure. Eine sehr lose Verbindung, welche nur bei vorwaltender Salzsäure bestehen kann. Wasser zerlegt dieselbe. — Nicht officinell. — Dient zur Darstellung von Antimonsulfid.

*Antimonperchlorid* (*Chloridum stibicum*). Formel: $Sb_2 Cl_{10}$.

*Synonyme.* Antimonsuperchlorid, doppelt Chlorantimon, Antimonchlorid. — Man schmilzt wasserfreies Antimonchlorür in gelinder Wärme, und leitet so lange getrocknetes Chlorgas hinein, als dieses noch aufgenommen wird; zuletzt mufs die Absorbtion durch Abkühlen befördert werden. — Das Produkt ist eine farblose, oder meistens gelblich gefärbte Flüssigkeit, von höchst widrigem Geruch und ätzender Beschaffenheit, sehr flüchtig (ähnlich dem Zinnchlorid), raucht stark an der Luft, zieht Feuchtigkeit an und bildet eine weifse Masse, in welcher Krystalle anschiefsen; erstarrt mit wenig Wasser vermischt zu einer dicklichen, krystallinischen, butterartigen Substanz, salzsaurer Antimonsäure. Zerlegt sich beim Erwärmen in Chlorgas und Antimonchlorür; durch Digestion mit Metall verwandelt es sich schnell unter Erwärmung in Antimonchlorür; absorbirt ölbildendes Gas in grofser Menge. — Wird sie mit mehr Wasser vermischt, so *erwärmt sie sich stark*, trübt sich, und läfst *Antimonsäurehydrat* fallen, welches beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, gelb wird; *Rose.* — Nicht officinell.

Von den analogen Verbindungen des Broms mit Antimon ist bis jetzt nichts officinell.

## *Antimon und Iod.*

*Antimoniodür*, $Sb_2 I_6$, erhält man durch blofses Zusammenreiben von 2 At. Antimon und 6 At. Iod. — Eine rothbraune, krystallinische, zerriebene zinnoberrothe Masse; leicht schmelzbar und flüchtig. Wasser zerlegt die Verbindung; es scheidet sich Antimonoxyd ab, mit welchem eine gewisse Portion Iodür in Verbindung bleibt, und die Flüssigkeit ist reine wässerige Hydriodsäure. (*Serullas.*)

## *Antimon und Schwefel.*

§. 736. Das Antimon bildet mit Schwefel drei, den Oxydationsstufen correspondirende Schwefelungsstufen, nämlich *Antimonsulfür*, *Antimonsulfid* und *Antimonpersulfid*, von denen nur die erstere und letztere officinelle Verbindungen sind.

*Antimonsulfür* (*Sulphidum hypostibiosum*). Formel: $Sb_2 S_3$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Antimon | = 1612,90 |
| 3 At. Schwefel | = 603,50 |
| 1 At. Antimonsulfür | = 2216,40 |

*Synonyme.* Einfach Schwefelantimon, gewöhnliches, anderthalb Schwefelantimon, Schwefelspiefsglanz, rohes Antimon (Antimonium sulphuratum, Stibium sulphuratum nigrum, Sulphuretum Stibii seu stibicum, Sesquisulphuretum Stibii, Antimonium crudum, Lupus metallorum).

Das Schwefelspiefsglanz war schon den alten Griechen bekannt. — Es findet sich ziemlich häufig im Mineralreich als Grauspiefsglanzerz.

§. 737. Das natürlich vorkommende Schwefelspiefsglanz wird von seinen Beimengungen durch Ausschmelzen gereinigt. Man bringt das Erz in Töpfe, deren Boden durchlöchert sind, diese werden auf andere gestellt, welche in die Erde gegraben sind, um die oberen bedeckten Töpfe wird Feuer gemacht, das Schwefelantimon schmilzt und sammelt sich in den unteren Töpfen. — Es enthält stets fremde Schwefelmetalle, Schwefel-Eisen, -Blei, -Kupfer und sehr häufig Schwefelarsen,

und mufs zum Arzneigebrauche verworfen werden. — Zur Darstellung von reinem Antimonsulfür werden 13 Theile reines Antimonmetall und 5 Theile Schwefelblumen nach und nach in einen glühenden Schmelztiegel getragen und zum völligen Flufs gebracht. Das Metall mufs höchst feingepulvert und mit dem Schwefel aufs innigste gemischt seyn. Das untensitzende, unverbundene Metall trennt sich leicht durch einen Hammerschlag von dem Schwefelmetall. Um die Oxydation des schmelzenden Schwefelantimons zu verhindern, kann man, nachdem alles eingetragen ist, $1/2$ Theil abgeknistertes Kochsalz in den Tiegel werfen. — Von natürlich vorkommendem ist unter andern das *Liptauer* und *Rosenauer ungarische* Schwefelantimon arsenfrei.

§. 738. Die *Eigenschaften* des Antimonsulfürs sind: Das natürliche kommt zuweilen in rhombischen Octaedern und deren Abänderungen krystallisirt vor. Das künstliche bildet eine strahlig krystallinische Masse von hell bleigrauer Farbe und Metallglanz, ist undurchsichtig. Specifisches Gew. 4,6; spröde und leicht pulverisirbar. Das natürliche gibt ein schwarzgraues, das reine ein *rothbraunes* Pulver (natürliches Schwefelantimon gibt, glühend in kaltes Wasser geworfen, ein rothbraunes Pulver, *Fuchs*); geschmacklos, fast unlöslich in Wasser (beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird es aber [obwohl sehr langsam] zerlegt, es entwickelt sich Hydrothionsäure und Antimonoxyd scheidet sich aus, *Geiger*. Weinsaures Kali befördert nach *Fischer* die Zerlegung), luftbeständig. Nach *Buchner* soll es sich doch im gepulverten Zustande (wahrscheinlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit) mit der Zeit zum Theil oxydiren. — Etwas schwieriger schmelzbar als das Metall; bei Weifsglühhitze verliert es 10—11 pCt. Schwefel, in bedeckten Gefäfsen nicht flüchtig.

Unter dem Zutritt der Luft gelinde erhitzt, bildet es schweflige Säure, die entweicht, und antimonige Säure; in stärkerer Hitze verbrennt es mit blauer Flamme und hinterläfst antimonige Säure; concentrirte Salzsäure löst es in der Hitze, unter Entwickelung von Hydrothionsäure, vollständig auf, bleibt ein Rückstand, so ist dieser Schwefelarsen, oder, wenn reine Materialien zur Darstellung genommen waren, metallisches Antimon; kalte verdünnte Salzsäure greift es kaum an, auch verdünnte Weinsteinsäure löst *in der Hitze* nichts auf; mit Salpetersäure verwandelt es sich in ein Gemenge der verschiedenen Oxydationsstufen des Metalls und in Schwefelsäure unter Absatz von Schwefel. Die Veränderungen, welche es beim Schmelzen mit Alkalien, Verpuffen mit Salpeter u. s. w. erleidet, siehe Antimonleber.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs ein schönes, metallglänzendes, krystallinisches Ansehen haben, ein rothbraunes Pulver geben. Mit erdigen und andern metallischen Theilen vermengt, ist es untauglich zum medicinischen Gebrauche. Mit überschüssigem Salpeter verpufft, mufs der Rückstand weifs seyn. In Königswasser mufs es sich vollständig auflösen; ebenso in kochender concentrirter Salzsäure, die Auflösung mufs nach dem Erkalten *klar* bleiben, trübt sie sich, und schlägt sich ein weifses Salz heraus, so ist das Schwefelantimon bleihaltig. Die übrigen Erkennungsmittel für beigemischte Metalle siehe Antimon. Das Arsen entdeckt man am sichersten und leichtesten, wenn das Schwefelantimon zu Metall reducirt wird und dieses, wie S. 454 angegeben wurde, geprüft wird. — Ueber die Unterscheidung desselben von Braunstein, Bleiglanz und Arsenkies, mit welchen es verwechselt werden soll, s. S. 448 u. Bd. 2.

*Anwendung.* Das Schwefelspiefsglanz wird für sich im höchst feingepulverten Zustande (*Pulvis subtilissimus* seu *Alkohol Antimonii crudi*) innerlich in Pulverform, Pillen, Morsellen und Latwergen gegeben. Mufs

höchst feingepulvert seyn, so dafs man keine metallglänzenden Theile mehr bemerkt. Nach den älteren Vorschriften soll das Schwefelmetall *mit Wasser aufs feinste geschlämmt werden (Antimonium crudum praeparatum).* — Dient in der Pharmacie zu vielen andern Antimonpräparaten.

*Antimonsulfürhydrat.* — Beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von Antimonoxyd erhält man einen lebhaft orangegelben Niederschlag von Antimonsulfürhydrat; durch Kochen mit Wasser und Auswaschen erhält man es rein. — Enthält Wasser, welches es erst bei 250°, wo es schwarz wird, verliert.

### *Antimonsulfür auf nassem Wege (Oxydfreier Kermes).*

§. 739. Dieses Präparat erhält man, wenn gleiche Theile käufliches, feingepulvertes, arsenfreies Schwefelantimon und Kalihydrat, und 15 Theile Wasser, oder 1 Theil Schwefelantimon, 4 Theile Kalilauge von 1,25 spec. Gew. und 12 Th. Wasser eine halbe Stunde lang gekocht werden, die Mischung dann mit 50 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht und ausgewaschen; (was sich in dem Kali nicht löst, ist Crocus). Oder man schmilzt gleiche Theile Schwefelantimon und rohen Weinstein, oder 2 Theile Antimon, 1 Theil Schwefel und 3 Theile kohlensaures Natron, oder 3 Theile kohlensaures Kali mit 8 Theilen Schwefelantimon zusammen, löst die wohlgeflossene Masse in heifsem Wasser auf und behandelt sie, wie oben, mit verdünnter Schwefelsäure.

§. 740. Das auf nassem Wege dargestellte Antimonsulfür besitzt eine schöne rothbraune Farbe, ist ein leichtes, lockeres, nicht krystallinisches Pulver, in der Wärme in kohlensauren Alkalien löslich, beim Erkalten der gekochten Lösung sich daraus als Kermes wieder abscheidend, enthält Wasser, welches es bei 100° verliert, geschmack- und geruchlos, verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper; mit Salzsäure mehrere Tage in Berührung wird es schwarz und krystallinisch; in der Wärme darin leicht löslich, oxydirt sich an der Luft, löst sich in der Kälte in verdünnter Kalilauge.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Wenn dieses Präparat alkalische Schwefelmetalle enthält, oder Oxyd, so entwickelt es, mit verdünnter Weinsäure gekocht, Schwefelwasserstoff; oder die saure Flüssigkeit löst Antimonoxyd auf, welches man durch Schwefelwasserstoff erkennt.

*Anwendung.* Es besitzt auf den Organismus eine stärkere Wirkung, als das gewöhnliche Schwefelantimon, verhält sich zu diesem wie Schwefelmilch zu Schwefelblumen; seiner stets gleichen chemischen und mechanischen Beschaffenheit wegen besitzt es als Arzneimittel entschiedene Vorzüge vor dem gewöhnlichen Schwefelantimon.

### *Antimonsulfür-Antimonoxyd (Oxysulphuretum stibicum).*

Formel: $2(Sb_2S_3) + Sb_2O_3$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Antimonsulfür | = 4432,80 |
| 1 At. Antimonoxyd | = 1912,90 |
| 1 At. Kermes | = 6345,70 |

*Synonyme.* Einfach Schwefelantimon-Niederschlag mit Oxyd, rother Spiefsglanzschwefel, Mineralkermes, Cartheuserpulver (Antimonium sulphuratum praecipitatum cum Oxydo Antimonii, Hydrosulphuretum Oxyduli Stibii, Sulphur stibiatum rubeum, Sulphuretum Stibii rubeum, Kermes minerale, Pulvis Carthusianorum).

Der Mineralkermes wurde schon von *Glauber* 1658 bereitet. *Lemery* beschrieb 1707 die Bereitung deutlicher. *La Ligerie* und *Simon*, ein Cartheuser, bereiteten ihn als Geheimnifs, bis die französische Regierung letzterem 1720 das Geheimnifs abkaufte. *Cluzel* gewann den von der Pariser Société de pharmacie 1806 ausgesetzten Preis über die beste Bereitungsart des Kermes. — Er findet sich natürlich als Rothspiefsglanzerz.

§. 741. Nach der ursprünglichen Vorschrift erhält man den Kermes, indem sehr feingepulvertes Schwefelantimon mit einer concentrirten Lösung von einfach kohlensaurem Kali gekocht wird (die ältere französische Vorschrift läfst auf 1 Th. kohlensaures Kali [Nitrum fixum S. 375], welches an der Luft zerflossen ist, 4 Th. Schwefelantimon mit 8 Theilen Wasser 2 Stunden lang kochen), worauf man die Flüssigkeit schnell kochend heifs durch dichte genäfste Leinwand in ein Gefäfs mit kaltem Wasser filtrirt; beim Erkalten fällt der Kermes nieder. Die kalte, vom Kermes abgegossene, Lauge kocht man aufs Neue mit dem unaufgelösten Rückstand, zum Theil mit neuem Zusatz von kohlensaurem Kali, so lange das Filtrat beim Erkalten Kermes fallen läfst. — Nach *Cluzel's* Vorschrift werden auf 6 Theile höchst feingepulvertes Schwefelantimon 128 Theile krystallisirtes einfach kohlensaures Natron und 1280 Theile Wasser genommen. Man bringt die Natronlösung erst zum Kochen, setzt dann das Schwefelantimon zu und kocht unter fleifsigem Umrühren ½ bis ¾ Stunde lang, filtrirt heifs in ein durch kochendes Wasser heifs erhaltenes leeres Gefäfs und läfst *ganz langsam* erkalten. Gibt ein schönes und gleichförmiges Produkt. — Ein schönes Präparat und im Verhältnifs ziemlich reichlich, erhält man, wenn 4 Theile gepulvertes reines Schwefelantimon mit 1 Theil *trockenem* kohlensauren Natron gemengt, und das Gemenge so lange bei Rothglühhitze geschmolzen wird, bis die Masse ruhig wie Wasser fliefst. Zum Umrühren bedient man sich eines Pfeifenstiels und vermeidet sorgfältig alle Geräthschaften von Eisen. Die geschmolzene Masse giefst man auf einen Ziegel oder eine Steinplatte aus, zerreibt sie nach dem Erkalten zum *feinsten* Pulver und trägt dieses in die kochende Lösung von 2 Theilen *krystallisirtem* kohlensaurem Natron (auf 1 Theil gepulverter Masse) in 16 Theilen reinem Wasser, kocht *eine Stunde lang* in einem offenen Gefäfse unter fleifsigem Umrühren und filtrirt heifs. Nach dem Erkalten giefst man die klare Lauge vom niedergefallenen Kermes ab, und kocht sie wieder mit dem unaufgelösten Rückstand, welcher im Kochgefäfs und auf dem Filter blieb, wo sich beim Erkalten abermals Kermes niederschlägt. Dieses wiederholt man so oft, als noch eine lohnende Ausbeute an Kermes erhalten wird. — Die beste Methode ist folgende: Frisch niedergeschlagenes und ausgewaschenes Antimonsulfür auf nassem Wege (S. 465, was für diesen Zweck nicht mit Schwefelsäure ausgekocht zu werden braucht) wird noch feucht in kleinen Portionen in eine kochende Auflösung von 1 Theil trockenem kohlensauren Natron in 32 Thei-

len Wasser getragen, so lange sich noch darin auflöst; diese Flüssigkeit wird eine Stunde lang im Kochen erhalten, heifs filtrirt und erkalten gelassen, wo sich der Kermes absetzt. Mit der darüber stehenden Lauge kann man zu wiederholten Malen Kermes gewinnen, wenn frische Portionen Antimonsulfür auf nassem Wege in der Wärme darin aufgelöst, und auf angegebene Weise verfahren wird. — Sämmtlicher Kermes, nach einer dieser Methoden erhalten, wird vereinigt, und so lange mit *kaltem*, nicht warmem, Wasser gewaschen, wozu zweckmäfsig einer von denen S. 133 beschriebenen Filtrirapparaten dient, bis das Aussüfswasser beim Verdampfen keine merklichen Spuren von (Kali- oder Natron-haltigen) Salzen zurückläfst, worauf man ihn auf Papier ausbreitet und auf einem Stück Kreide oder Backsteinen u. s. w. in gelindester Wärme im Schatten trocknet.

*Erklärung.* Bei der Darstellung eines Kermes von nicht wechselnder Zusammensetzung, und identisch mit dem ursprünglichen Präparat, ist es eine Hauptbedingung, dafs alles Schwefelantimon, was man zu dieser Darstellung verwendet, *vollkommen* in die Auflösung des kohlensauren Alkali's eingehe; bleibt ein Rückstand, so ändert sich mit der Menge desselben, die Qualität des erhaltenen Kermes. Dieser Bedingung wird durch Anwendung des auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimons vollkommen Genüge geleistet; von 6 Theilen desselben erhält man 5 Th. Kermes, und hat man es aus Schwefelantimon durch Kochen mit Kalilauge und Präcipitation mit verdünnter Schwefel-Säure dargestellt, so erhält man die Hälfte seines Gemenges an Kermes, und als Nebenprodukt ½ Crocus.

Löst man Schwefelantimon in kohlensaurem Natron vollkommen auf, so enthält die Auflösung Schwefelnatrium, ferner Schwefelantimon, was durch diese Verbindung in die Auflösung eingeht, aufserdem Antimonoxyd-Kali oder Natron. Läfst man sogleich nach vollendeter Auflösung erkalten, so erhält man einen mifsfarbigen, graubraunen Niederschlag, welcher ein Gemenge zweier Verbindungen, nämlich von Schwefelantimon-Antimonoxyd (Kermes) und Schwefelantimon-Schwefelnatrium enthält. Wird aber die Lösung eine Stunde lang bei Zutritt der Luft gekocht, so wird die letztere Verbindung (Schwefelantimon-Schwefelnatrium) zersetzt, ein Theil des Natriums des Schwefelnatriums oxydirt sich nämlich, und gibt seinen Schwefel an das Schwefelantimon ab, welches, dadurch in eine höhere Schweflungsstufe verwandelt, in Verbindung mit dem noch unzerlegten Schwefelnatrium aufgelöst bleibt, in der Art also, dafs alsdann nur Schwefelantimon-Antimonoxyd (Kermes) beim Erkalten sich niederschlägt (siehe Spiefsglanzleber).

§. 742. Die *Eigenschaften* des officinellen Kermes sind: Es ist ein schönes, braunrothes, lockeres, sammtartiges Pulver, das unter der Loupe, auch im Sonnenschein dem blofsen Auge, aus glänzenden krystallinischen Theilchen bestehend erscheint. Nach der Bereitungsart fällt indessen die Farbe, der Glanz und die Lockerheit etwas verschieden aus. Gibt auf Papier gerieben einen rothen Strich; ist geschmack- und geruchlos; wirkt in sehr geringen Dosen brechenerregend. — Enthält ein wenig, 1 bis 2 pCt., Kali oder Natron. Wird er nicht gehörig gewaschen, oder ist er fehlerhaft bereitet, so steigt der Alkaligehalt zum Theil auf 10 pCt. und darüber! — In kaltem Wasser ist der Kermes (fast) unlöslich.

Sehr viel Wasser mit wenig Kermes in Berührung gesetzt, macht ihn aber verschwinden und es bildet sich ein Hauch von weifsem Antimonoxyd. Kochendes Wasser wirkt aber (mehr) zerlegend auf Kermes, und löst ihn unter Entwickelung von Hydrothionsäure zum Theil auf (*Geiger*). In Aetzammoniak ist Kermes selbst in der Wärme nur sehr wenig auflöslich. In starker Aetzkalilauge löst er sich kalt nur theilweise auf, unter Hinterlassung eines gelben Pulvers (Crocus Antimonii, S. 475). Verdünnte Salzsäure entzieht ihm schon in der Kälte, verdünnte Weinsteinsäure in der Hitze Antimonoxyd, ohne seine Farbe viel zu ändern. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt der Kermes ohne Flamme unter Hinterlassung von Spiefsglanzasche (S. 457), in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, entwickelt er Wasser und hinterläfst eine braune schlakkenartige Masse. — (Ueber das Verhalten des Schwefelantimons zu Alkalien siehe den Artikel *Antimon* in *Poggendorff's* und *Liebig's* Handwörterbuch der Chemie, S. 438 bis 443.)

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der officinelle Kermes mufs ein zartes, lockeres, braunrothes Pulver seyn, geschmacklos, an der Luft entzündet, nicht mit Flamme brennen. Verdünnte Salzsäure mufs ihm *in der Kälte*, ohne Entwickelung von Hydrothionsäure, gegen 27 Procent Oxyd entziehen; eben so mufs ihm verdünnte Weinsteinsäure viel Oxyd *in der Hitze* entziehen. (Die oxydfreien Niederschläge geben unter gleichen Umständen kein Oxyd ab.) Mit Salpetersäure behandelt, darf die vom Oxyd getrennte Flüssigkeit beim Verdampfen nur höchstens 1 — 2 Procent Rückstand hinterlassen. In erhitzter *concentrirter* Salzsäure mufs er sich unter Schwärzung und häufiger Entwickelung von Hydrothionsäure völlig auflösen. Die Auflösung mufs farblos seyn, und sich wie bei der Prüfung des Antimons angegeben wurde verhalten. In Aetzkali- oder Natronlauge darf er sich nicht vollständig auflösen, und Ammoniak darf selbst beim Erhitzen bis zum Kochen *nur wenig* aufnehmen. Auf Arsen und Blei prüft man ihn wie das rohe Schwefelantimon (S. 464).

*Anwendung.* Man gibt den Kermes innerlich in Pulverform, in Pillen, Latwergen oder Säften, auch in Mixturen. Wirkt schon in sehr geringen Dosen brechenerregend. Kann ohne Zerlegung mit keiner Säure gegeben werden. Wird auch durch Merc. dulc. zerlegt. — Auch in der Färberei benutzt man denselben.

## *Antimonsulfid* (*Sulphidum stibiosum*), Formel: $Sb_2 S_4$,

*Synonyme:* Anderthalb Schwefelantimon, doppelt Schwefelantimon, erhält man, wenn durch eine Auflösung von antimoniger Säure in Salzsäure Hydrothionsäure geleitet wird. — Ein orangefarbenes Pulver, dem Goldschwefel ähnlich. — Nicht officinell.

## *Antimonpersulfid* (*Sulphidum stibicum*). Formel: $Sb_2 S_5$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Antimon | = 1612,90 |
| 5 At. Schwefel | = 1005,83 |
| 1 At. Antimonpersulfid | = 2618,73 |

*Synonyme.* Doppelt Schwefelantimon-Niederschlag, Zwei und einhalb (oder 5fach) Schwefelantimon, *Berz.*, schwefelhaltiges hydrothiousaures Spiefsglanzoxyd, Spiefsglanzschwefel, Goldschwefel (Antimonium bi-sulphuratum praecipitatum, Sub-Bisulphuretum Stibii, Sulphur stibiatum aurantiacum, Hydrosulphuretum oxyduli Stibii sulphuratum, Sulphur auratum Antimonii 3iae praecipitationis).

*Basilius Valentinus* erwähnte bereits im 15ten Jahrhundert des Spiefs-

glanzschwefels, *Glauber* lehrte ihn aber zuerst 1654 aus den Schlacken, die bei der Bereitung des Spiefsglanzkönigs mit Weinstein erhalten werden, darstellen. So wie bei den vorhergehenden Präparaten hat man auch bei diesem in spätern Zeiten eine Menge Bereitungsarten vorgeschlagen, nach welchen aber ebenfalls zum Theil sehr verschiedene Produkte erhalten wurden; wie *Hirsching*, *Wiegleb*, *Göttling*, *Bucholz*, *Hahnemann*, *Trommsdorff* u. a. *Geiger* und nach demselben *Schlippe* suchten in neueren Zeiten ein dem ältern gleiches Präparat darzustellen.

§. 743. Zur Darstellung des Goldschwefels löst man krystallisirtes Antimonpersulfid-Schwefelnatrium in dem dreifachen Gewicht Wasser und filtrirt. — Die auf diese Art erhaltene klar filtrirte Lösung wird mit 6—8 Theilen Wasser verdünnt, einige Zeit absetzen gelassen, und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig präcipitirt. Der erhaltene Goldschwefel wird, wie der Kermes, mit reinem kalten Wasser ausgesüfst und getrocknet. — Jede lösliche Antimonleber kann zur Darstellung von Goldschwefel verwendet werden; man setzt ihre Auflösung entweder der Luft so lange aus, bis die Flüssigkeit mit doppeltkohlensauren Alkalien oder mit kohlensaurem Ammoniak keinen Niederschlag mehr gibt, und fällt sie alsdann mit verdünnter Schwefelsäure, oder man kocht ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel, und verfährt auf dieselbe Weise. In dem letztern Fall verwandelt sich das Antimonsulfür in Antimonpersulfid durch Aufnahme von Schwefel; im ersteren wird die höhere Schweflungsstufe gebildet, indem das Metall des alkalischen Schwefelmetalls Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und seinen Schwefel an das aufgelöste Sulfür abgibt; — so lange die Flüssigkeit durch doppelt kohlensaure Alkalien gefällt wird, enthält sie noch Antimonsulfür ($Sb_2S_3$). Da die Auflösungen der Antimonlebern Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali enthalten, und dieses durch den sich bei der Zersetzung entwickelnden Schwefelwasserstoff zu Schwefelantimon-Hydrat reducirt wird, so ist letzteres stets nach dieser Bereitungsart beigemengt. Enthält die Antimonleber ferner überschüssiges Schwefelkalium oder -Natrium, so bilden sich beim Kochen mit Schwefel die höheren Schweflungsstufen dieser Metalle, woher es kommt, dafs das Präparat auf der andern Seite mit wechselnden Quantitäten Schwefelmilch verunreinigt seyn kann, in beiden Fällen ist die Farbe des Niederschlags heller und feuriger nach dem Trocknen. Diesem ähnliche Präparate erhält man, durch Kochen von gepulvertem Schwefelantimon mit Aetzlauge, wenn man der gesättigten Flüssigkeit so viel Schwefelblumen zusetzt, als sie aufnimmt, nachher filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit Säure präcipitirt. Oder man schmilzt 24 Theile saures schwefelsaures Kali, 12 Theile Schwefelantimon und 4½ Th. Kohle, oder 4 Th. kohlensaures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammen, löst die geschmolzene Masse in Wasser, und schlägt mit sehr verdünnter Schwefelsäure nieder. — *Abesser* bereitet den Spiefsglanzschwefel durch Kochen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelantimon und Schwefel mit 2 Theilen Kalk und 8 Theilen Wasser; das klare Filtrat wird mit *Salzsäure* gefällt. (Repert. für die Pharmacie Band IX. S. 274.) — Auch Schwefelbarium (S. 410) kann, indem man es mit Wasser und Schwefelantimon kocht, und das Filtrat mit Säuren fällt, auf Goldschwefel benutzt werden; *Lampadius*, *Kölreuter*.

Aus dem Antimonpersulfid-Schwefelnatrium erhält man, auch wenn das Schwefelantimon arsenhaltig war, ein arsenfreies Produkt, daher diese Methode besonders zu empfehlen ist. — Die übrigen Vorschriften liefern Niederschläge mit oft weit mehr Schwefel.

§. 744. Die *Eigenschaften* des Goldschwefels sind: Er ist ein leichtes, lockeres, lebhaft orangefarbenes, in's Braun-

rothe gehendes Pulver, fast geschmack- und geruchlos; unlöslich in kaltem Wasser. Wässeriges Ammoniak (Salmiakgeist S. 227) löst ihn vollständig in gelinder Wärme, eben so wässeriges Kali oder Natron. — Bei einer frühern Analyse des Goldschwefels im lufttrocknen Zustande (Repert. f. die Pharm. Bd. IX. S. 263) zeigte sich immer ein Wassergehalt, der nahe 1 At. entsprach; demnach wäre derselbe Doppelt-Schwefelantimon-*Hydrat* (*Geiger*) (?). Nicht selten enthält er mehr Schwefel; seine Farbe ist dann um so heller, doch hängt auch diese, wie bei Kermes, mit von dem Aggregatzustande ab, und man mufs die Lange gehörig verdünnen. Der nach der ursprünglichen Vorschrift aus den Schlacken bereitete ist vorzüglich schön hell orangefarben. — Der Goldschwefel entwickelt, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt, Schwefel, und es bleibt als Rückstand schwarzes Schwefelantimon (Antimonium crudum). An der Luft erhitzt brennt er mit blauer Schwefelflamme und hinterläfst Antimonoxyd und antimonige Säure.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Die Farbe mufs lebhaft orange seyn, etwas in's Braune gehend; er mufs sehr locker und geschmacklos seyn, Wasser darf ihm keine salzigen Theile entziehen, concentrirte Salzsäure mufs ihn langsam, unter Abscheidung von Schwefel, auflösen. In 50 Th. Salmiakgeist mufs er, wenn er *höchst fein zertheilt* mit Wasser abgerieben ist, bei gelinder Wärme unter Ausschlufs der Luft *vollständig* auflöslich seyn; bleibt ein braunrothes Pulver, das sich wie Kermes verhält, so enthält er zu wenig Schwefel; bleibt ein gelblich weifses, welches beim Erhitzen an der Luft gröfstentheils mit Schwefelflamme verbrennt, so enthält er zu viel Schwefel. Seine übrige Prüfung ist wie bei Kermes und Antimon.

*Anwendung.* Wie Kermes. Er wirkt weit minder energisch als jener. — Auch in der Färberei benutzt man seine alkalische Auflösung wie die von Kermes zu einem schönen Rothgelb.

### *Schwefelsaures Antimonoxyd, basisches (Antimonium sub-sulphuricum).* Formel: $Sb_2O_3, SO_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Antimonoxyd | = | 1912,90 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 1 At. basisch schwefelsaures Antimonoxyd | = | 2414,07 |

*Synonyme.* Basisch schwefelsaures Spiefsglanz-Oxydul (Subsulphas stibicus).

**§. 745.** Man erhält das basisch schwefelsaure Antimonoxyd durch Auflösen von 2 Theilen Antimonmetall in 3 Theilen erhitzter concentrirter Schwefelsäure, und Auswaschen des erhaltenen neutralen Salzes mit hinreichend Wasser. Das Metall mufs sehr fein gepulvert seyn, und so lange mit der Schwefelsäure mäfsig erhitzt werden, bis der Rückstand eine grauweifse Farbe hat, wobei man sich vor den sich entwickelnden Dämpfen der schwefligen Säure zu schützen hat. Dann übergiefst man das Salz mit etwa der 8fachen Menge Wasser, rührt öfter wohl um, giefst das Helle ab und wäscht den ungelösten Rückstand mit kaltem Wasser wohl aus. — Die concentrirte Schwefelsäure löst das Antimonmetall auf, unter theilweiser Zerlegung. Es entwickelt sich schweflige Säure, die entweicht, und ein Theil Sauerstoff tritt an das Metall, bildet Antimonoxyd, welches sich mit der unzerlegten Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Antimonoxyd vereinigt (S. 266). Wasser zerlegt dasselbe partiell in lösliches saures Salz, das (zugleich mit den im Antimon enthaltenen fremden Metallen) entfernt wird, und unlösliches basisches Salz bleibt. — Das ba-

sisch schwefelsaure Antimonoxyd ist ein grauweifses schweres Pulver, fast geschmacklos und unlöslich in Wasser. — Wässerige Alkalien entziehen ihm leicht die Säure.

Ueber die *rothen Spiefsglanzblumen*.

*Schwefelantimon* und *Iod* verbinden sich nach *Henry* und *Garot* leicht zu einer in schönen rothen Blättchen krystallisirenden flüchtigen Substanz. (Das Nähere s. im Mag f. Pharm. Bd. 9. S. 149.) — Bis jetzt nicht officinell.

Von den Verbindungen des *Antimons* mit *Phosphor* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Antimon und Arsen.*

Antimon und Arsen findet sich natürlich verbunden als Arsenspiefsglanz. Beide Körper vereinigen sich beim Schmelzen zu einem spröden leichtflüssigen Gemisch, welches das Ansehen des Antimons hat. — Dafs das käufliche Schwefelantimon, so wie das Metall, häufig Arsen enthält, wurde S. 463 angeführt. Die Prüfung desselben hierauf s. ebendas.

Ein Gemisch von Schwefel, Arsen und Antimon, welches durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel, Antimon und weifsem Arsen erhalten wurde, war in allen Zeiten unter dem Namen *Pyrmesonstein*, *arsenikalischer Magnet*, *spiefsglanzhaltiger Arsenrubin* (*Lapis de tribus*) officinell.

## *Antimon und Kalium.*

Antimon und Kalium vereinigen sich leicht unter Feuerentwickelung zu *Antimonkalium*. Man erhält auch kaliumhaltiges Antimon, wenn Antimon oder irgend ein Antimonoxyd mit Weinstein geglüht wird (S. 453). Es ist eine graue, strahlig krystallinische, metallisch glänzende Masse, welche an der Luft schnell matt und schwarzgrau wird, dabei zu Pulver zerfällt und sich mit Kali bedeckt. In Wasser geworfen entwickelt es rasch, zum Theil unter Erglühen, Wasserstoffgas, welches, wenn das Antimon arsenhaltig ist, Arsenwasserstoffgas enthält (durch Glühen des Brechweinsteins in verschlossenen Gefäfsen erhält man ein kohlenhaltiges Antimonkalium, welches sich in Berührung mit der Luft entzündet — siehe Pyrophor S. 373).

## *Saures antimonig- und antimon-saures Kali (Kali stibioso-stibicum acidum).*

*Synonyme.* Gewaschenes schweifstreibendes Spiefsglanz (*Stibium* oxydatum album ablutum, Antimonium diaphoreticum ablutum, Calx Antimonii alba, Cerussa Antimonii).

Das schweifstreibende Spiefsglanz entdeckte *Basilius Valentinus* im 15ten Jahrhundert.

§. 746. Man erhält das schweifstreibende Spiefsglanz, indem 4 Theile Schwefelantimon mit 10 Theilen trockenem Salpeter genau gemengt, und in einem glühenden Tiegel nach und nach in kleinen Portionen verpufft werden. Vorsicht hiebei, dafs der Vorrath nicht durch eine glühende Kohle u. s. w. auf einmal mit Gefahr verpufft. Die Masse läfst man noch ½ Stunde glühen, wobei sie aber nicht zum Schmelzen kommen darf, und schöpft sie aus. Nach der neuesten preufsischen Pharmacopöe wird ein Theil käufliches Antimonmetall mit 2 und ¼ Theilen Salpeter verpufft. — Es

ist eine weifse, bei Eisenoxydgehalt gelbe, und bei Mangansäuregehalt grünliche Masse, welche einen scharf-alkalisch salzigen Geschmack hat, und an der Luft feucht wird. *Ungewaschenes schweifstreibendes Spiefsglanz (Stibium oxydatum album non ablutum, Antimonium diaphoreticum non ablutum).* Diese Masse wird mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschen, bis es nichts Lösliches mehr davon aufnimmt, und der Rückstand als *gewaschenes schweifstreibendes Spiefsglanz* getrocknet. Die neueste preufsische Pharmacopöe läfst die noch heifse Masse mit destillirtem Wasser vermischen und dem Ganzen dann so lange verdünnte Schwefelsäure zusetzen, bis diese etwas vorwaltet, worauf der Rückstand gut ausgesüfst und getrocknet zu Pulver zerrieben wird. — Aus der Abwaschflüssigkeit erhält man nach der ursprünglichen Vorschrift durch Krystallisation den S. 353 angeführten *Spiefsglanzsalpeter.* Auch wird sie zur Trockne verdampft und als *eingedickter Spiefsglanzsalpeter (Nitrum antimoniatum inspissatum)* aufbewahrt. — Setzt man Salpetersäure zu der Flüssigkeit, so fällt Antimonsäurehydrat (*Materia perlata* S. 458) nieder.

*Erklärung.* Beim Verpuffen des Schwefelantimons mit überschüssigem Salpeter wird durch den Sauerstoff der Salpetersäure aller Schwefel in Schwefelsäure und alles Antimon in Antimonsäure umgewandelt. Nach *Berzelius* bildet sich hiebei, wenn die Masse nicht zum Schmelzen erhitzt wird (was nach den Vorschriften vermieden werden mufs), neben Antimonsäure auch antimonige Säure. Die verpuffte Masse besteht demnach aus schwefelsaurem Kali, antimonig- und antimonsaurem Kali, ferner enthält sie noch unzerlegten Salpeter, so wie durch die Hitze daraus entstandenes untersalpetrigsaures, Stickoxyd- (?) und freies Kali. Wasser nimmt das schwefelsaure, salpetersaure u. s. w. Kali mit basischem antimonsaurem Kali, welches darin löslich ist (S. 458), weg, und läfst das unlösliche saure antimonsaure Kali zurück.

§. 747. Die *Eigenschaften* des schweifstreibenden Spiefsglanzes sind: Es ist ein weifses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, sehr schweraufllöslich in Säuren. Erst in der Weifsglühhitze schmelzend; nicht brechenerregend. — Ist nach *Berzelius* ein Gemenge von saurem antimonsaurem und saurem antimonigsaurem Kali. (Nach *Bucholz* wechselt der Kaligehalt zwischen 5 und 10 Procent, wahrscheinlich nach der mehr oder minder anhaltenden Behandlung mit kochendem Wasser. — Das nach der neuen preufsischen Pharmacopöe bereitete Präparat enthält nach *Franz Döbereiner* ebenfalls noch Kali.)

Seine *Reinheit* geben die angeführten Eigenschaften zu erkennen. Es mufs schön weifs, kaum merklich gelblich und geschmacklos seyn, in den meisten Säuren unauflöslich; mit Weinstein digerirt keinen Brechweinstein liefern (ist aber nach *Geiger's* Erfahrungen darin gröfstentheils auflöslich und bildet eine gelbliche, unkrystallisirbare, etwas zähe, luftbeständige, leicht lösliche Masse, von fade salzigem, etwas süfslichem Geschmack [vergl. *Trommsdorff's* neues Journal der Pharmacie Bd. 3. S. 1. S. 460]), nur in concentrirter Salzsäure ohne Brausen auflöslich seyn; Wasser mufs die Verbindung fast vollständig trennen; der Niederschlag mufs durch Erhitzen gelb werden, und Kali in der verdünnten, vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit keine Fällung veranlassen. Hydrothionsaures Ammoniak darf es nicht braunroth farben. — Auf andere Beimischungen kann es wie Antimon (S. 454) geprüft werden.

*Anwendung.* Das schweifstreibende Spiefsglanz wird jetzt selten als

Arzneimittel angewendet. — Kann zur Darstellung des Antimonoxyds und, nach *Wöhler*, des reinen Antimonmetalls (S. 453) dienen.

## *Spiefsglanzleber (Hepar Antimonii).*

§. 748. Beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon (Antimonsulfür) mit kohlensaurem Kali oder Natron erhält man dunkelbraune oder schwarze alkalische Massen, die sogenannten *Spiefsglanzlebern.* — Es sind Gemenge einer salzartigen Verbindung von Schwefelantimon als Säure und alkalischem Schwefelmetall als Basis, mit Antimonoxyd-Alkali oder antimonigsaurem Alkali. — In kochendem Wasser lösen sie sich theils ganz oder gröfstentheils auf. Die Lösung läfst entweder beim Erkalten einen dunkelbraunen Niederschlag fallen, oder sie bleibt (bei gröfserem Schwefelgehalt) beim Erkalten klar. — Dienen zur Darstellung von Kermes und Goldschwefel.

Die Spiefsglanzlebern können auf die mannigfaltigste Weise hervorgebracht werden:

*Antimonoxydfreie.* 1) Gleiche Theile schwefelsaures Kali und Schwefelantimon werden, bis alle Gasentwickelung aufhört, mit $\frac{1}{6}$ Kohle zusammengeschmolzen; *Bucholz.* 2) Oder 1 Theil Schwefelantimon mit 2 Theilen schwarzem Flufs; *Fabroni.* 3) Oder gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefelantimon mit $\frac{1}{6}$ Kohle. 4) Oder 1 Theil Kali- oder Natron-Schwefelleber, 2 Th. Antimon und $\frac{1}{6}$ Kohle. 5) Oder 2 Th. Schlippesches Salz werden mit $2\frac{1}{4}$ Th. Antimon zusammengeschmolzen.

*Antimonoxydhaltige. a)* Man schmilzt 1 Theil kohlensaures Kali oder Natron mit 10 Theilen Schwefelantimon zusammen. *b)* Oder 4 Th. Schwefelantimon mit 1 Theil kohlensaurem Natron. *c)* Oder 1 Th. kohlensaures Natron mit $2\frac{2}{3}$ Th. Schwefelantimon; *Berzelius.*

*Antimonige Säure haltende. a)* Gleiche Theile Schwefelantimon und kohlensaures Natron. *β)* 1 Theil Schwefelantimon und 2 Theile kohlensaures Natron. *γ)* 2 Theile schwefelsaures Kali und 1 Theil Metall.

Diese Spiefsglanzlebern haben, bei vorwaltendem Schwefelantimon, eine dunkelbraune Farbe; sie sind heller braun bis zum leberbraunen, wenn die Menge des Schwefel-Natriums oder -Kaliums oder des kohlensauren Natrons gröfser ist; sie werden an der Luft feucht und zerlegen sich nach und nach.

Bei der Darstellung dieser Spiefsglanzlebern nach 2), 3), *a)* und *β)* scheidet sich metallisches Antimon ab. Uebergiefst man sie mit kaltem Wasser, so lösen sie sich entweder ganz oder nur theilweise auf; die Spiefsglanzlebern 2, 3, 4, *α* und *β* sind gänzlich in Wasser löslich; die anderen, nämlich 1, 5, *c*, hinterlassen einen Rückstand; dieser ist bei 1 und 5 eine, in kaltem Wasser unlösliche, Verbindung von Schwefelantimon mit alkalischem Schwefelmetall; bei *c* ein Gemenge dieser Verbindung mit Crocus (siehe die folgende Verbindung). Die Spiefsglanzlebern *a* und *b* sind in Wasser unlöslich.

Werden die Auflösungen dieser Spiefsglanzlebern mit einer Säure versetzt, so oxydirt sich das Kalium oder Natrium des Schwefelalkalimetalls auf Kosten des Wassers, es entwickelt sich Schwefelwasserstoffsäure und das aufgelöste Schwefelantimon fällt als ein dunkelbrauner Niederschlag zu Boden; war die Flüssigkeit sehr verdünnt, so ist seine Farbe dunkelgelbbraun oder orangefarben. Mit doppelt kohlensaurem Natron oder Kali, oder mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, geben diese Auflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher Schwefelantimon ist, verbunden mit einer gewissen Quantität Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Densel-

ben Niederschlag erhält man, wenn man eine kalte Auflösung dieser Spiefsglanzlebern mit feingepulvertem Schwefelantimon kocht, und erkalten läfst; die Spiefsglanzlebern 1 und 5, mit dem Rückstand gekocht, der nach dem Uebergiefsen mit Wasser bleibt und erkalten lassen, geben dieselbe Verbindung (sogenannten oxydfreien Kermes). Die Spiefsglanzleber *c* mit dem antimonoxydhaltigen Rückstande gekocht, gibt nach dem Erkalten einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von der erwähnten unlöslichen Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelalkalimetall und wahrem Kermes, Schwefelantimon-Antimonoxyd. Bleibt die kalte Auflösung der Spiefsglanzlebern längere Zeit der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich ein Theil des Natriums des Schwefelnatriums auf Kosten des Sauerstoffs der Luft und gibt seinen Schwefel an das noch aufgelöste Schwefelantimon ab, welches hierdurch in Goldschwefel übergeht; später oxydirt sich der Schwefel und alles Antimon, die Flüssigkeit enthält unterschwefligsaures Natron und es bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag von saurem antimonsaurem oder antimonigsaurem Natron. Auflösungen von Schwefelantimon in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, identisch mit den kalten Auflösungen der Spiefsglanzlebern 1, 2, 3, 4, 5, *c*, erhält man, wenn sehr feingepulvertes Schwefelantimon mit Kali- oder Natronlauge digerirt wird.

*Erklärung der Bildung der antimonoxydfreien Spiefsglanzlebern.* Bei der Darstellung der Spiefsglanzleber 1) reducirt die Kohle das schwefelsaure Kali zu Schwefelkalium, welches mit dem Schwefelantimon sich vereinigt. In 2) und 3) reducirt die Kohle das Kali des kohlensauren Kali's zu Kalium, welches auf das Schwefelantimon zerlegend einwirkt; indem es einem Theil davon Schwefel entzieht und Schwefelkalium bildet, wird das metallische Antimon frei, welches mit diesem Schwefel verbunden war. Die Kalium- und Natrium-Schwefellebern sind die höchsten Schweflungsstufen dieser Alkalimetalle; beim Schmelzen mit Antimon geben sie an dieses Schwefel ab, die zugesetzte Kohle dient um das vorhandene schwefelsaure Kali oder Natron in Schwefelkalium oder -Natrium zu verwandeln. Das Schlippesche Salz enthält Schwefelnatrium in Verbindung mit der höchsten Schweflungsstufe des Antimons; beim Schmelzen mit Antimon bildet sich die niedrigste Schweflungsstufe, welche mit dem Schwefelnatrium verbunden bleibt.

*Erklärung der Bildung der, Antimonoxyd und antimonige Säure enthaltenden Spiefsglanzlebern.* Wird Schwefelantimon mit kohlensaurem Kali und Natron zusammengeschmolzen, so wird die Kohlensäure vollkommen ausgetrieben, es oxydirt sich ein Theil des Antimons auf Kosten des Sauerstoffs des Kali's oder Natrons, es entsteht Antimonoxyd und Schwefelkalium. Nie wird hierbei eine Oxydationsstufe des Schwefels gebildet: es entstehen hierbei Verbindungen in bestimmten Verhältnissen von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium auf der einen Seite, und auf der andern von Schwefelantimon mit Antimonoxyd und Kali oder Natron (Crocus). Diefs findet Statt bei den Spiefsglanzlebern *a*, *b*, *c*. Wenn die Menge des kohlensauren Kali's oder Natrons mehr beträgt, als das Gewicht des Schwefelantimons, so bedarf die Spiefsglanzleber einer höheren Temperatur zum Schmelzen. Hierdurch zerlegt sich das Antimonoxydnatron in Metall, welches sich abscheidet, und in antimonigsaures Natron. Die Spiefsglanzleber $\gamma$ entsteht, indem das schwefelsaure Kali durch metallisches Antimon in der Rothglühhitze reducirt wird; die geschmolzene Masse enthält Schwefelantimon-Schwefelkalium und antimonigsaures Kali.

Behandelt man Schwefelantimon in der Kälte mit Aetzkali oder Natron, so ist die Zersetzung die nämliche, wie beim Schmelzen mit einem kohlensauren Alkali, nur dafs man hierbei die Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium in Auflösung bekommt, während Crocus zurückbleibt; kleine Quantitäten von Antimonoxyd-Kali gehen übrigens stets in diese Auflösung mit ein, und zwar in demselben Verhältnifs mehr, als Aetzkali im Ueberschufs angewandt und diese Flüssigkeit mehr verdünnt

worden ist. Daher kommt es denn, dafs diese Auflösungen, mit doppelt kohlensauren Alkalien vermischt, kermesbraune Niederschläge geben, welche wechselnde Mengen von Antimonoxyd enthalten.

## *Spiefsglanz-Safran (Crocus Antimonii).*

*Synonyme.* Metall-Safran, braunrothes Antimonoxyd (Crocus Metallorum, Antimonium seu Stibium oxydatum fuscum).

Auch dieses Präparat lehrte *Basilius Valentinus* im 15ten Jahrhundert darstellen. *Lemery* gab aber 1726 eine bessere Methode dazu an.

§. 749. Man bereitet dieses Präparat durch Verpuffen gleicher Theile Schwefelantimon und Salpeter, und Auslaugen des erhaltenen Rückstandes. Die Pulver müssen innig gemengt und sehr trocken seyn, man entzündet das Gemenge in einem geräumigen trockenen eisernen Gefäfse, am besten im Freien, mit einer glühenden Kohle. Die Verpuffung erfolgt rasch mit glänzendem Licht. Die rückständige Masse ist geschmolzen, hat eine braune Farbe, gewöhnlich bilden sich 2 Lagen, die obere ist schmutziggelb, die untere eine schwarzbraune glasartige Masse; wird auch in Apotheken unter dem Namen *Hepar Antimonii* aufbewahrt, sie wird gepulvert und mit heifsem Wasser ausgelaugt, bis dieses und der Rückstand geschmacklos sind.

Der S. 465 erwähnte Rückstand der Behandlung von Schwefelantimon mit kaustischer Kali- oder Natronlauge stellt, nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser, dieses Präparat im reinsten Zustande dar.

*Erklärung.* Beim Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon wird Schwefel und Antimon durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt (S. 225), es entsteht Schwefelsäure, welche mit dem Kali in Verbindung tritt, und, weil nur wenig Salpeter vorhanden war, Antimonoxyd. Ein Theil Schwefel und Antimon bleiben aber unverändert, es erzeugt sich durch Reaction des Schwefels auf einen Theil Kali des zerstörten Salpeters Schwefel-Kalium, welches etwas Antimon aufnimmt. Die verpuffte Masse ist also ein Gemenge von schwefelsaurem Kali, Schwefelantimon-Kalium, freiem Kali und Antimonoxyd. Mit Wasser entfernt man das schwefelsaure, das freie Kali und das Schwefelkalium, es entsteht zugleich Kermes, welcher zum Theil von der heifsen Flüssigkeit aufgenommen wird, und beim Erkalten derselben theils sich ausscheidet, theils als Goldschwefel durch Säuren aus der erkalteten gefällt werden kann, zum Theil zurückbleibt und dem Rückstand, der meistens auch noch etwas gewöhnliches Schwefelantimon und die demselben beigemengten fremden Schwefelmetalle, Schwefeleisen, Schwefelblei u. s. w. enthält, die braune Farbe ertheilt. Je nachdem das Aussüfsen durch starkes und anhaltendes Kochen, besonders anfangs, geschieht, wird mehr oder weniger Kermes entfernt und der Crocus erhält eine um so dunklere Farbe.

Der Spiefsglanz-Safran ist ein mehr oder weniger hell oder dunkelbraungelbes oder rostfarbenes Pulver; geschmacklos, unlöslich in Wasser. — Besteht nach *Proust* und *Berzelius* aus 1 Theil Antimonoxyd, 2 Theilen Schwefelantimon (Kermes) und einer veränderlichen Menge Antimonoxyd-Kali. — Schmilzt in der Hitze zu einem dunklen Glase. — Wird wie das reine Oxyd und das Spiefsglanzglas (S. 455) zu mehreren Spiefsglanzpräparaten verwendet. Was von letzterem angeführt worden,

gilt auch hier; Säuren und saure Salze nehmen vorzüglich das Antimonoxyd aus dem Antimonoxyd-Kali auf.

*Medicinischer Spiefsglanzkönig* (*Regulus Antimonii medicinalis*). Ein in früheren Zeiten gebräuchliches Arzneimittel, welches durch Zusammenschmelzen von 5 Theilen Schwefelantimon, 4 Theilen Kochsalz und 1 Theil Weinstein oder 1/4 Theil kohlensaurem Kali oder Salpeter erhalten wird. — Eine dunkelbraune luftbeständige Masse, besteht der Hauptsache nach aus Spiefsglanz-Safran. — Wird nicht mehr gebraucht.

## *Antimon und Natrium.*

§. 750. Das Natrium verhält sich gegen Spiefsglanz und Schwefel wie das Kalium. Es gibt ebenfalls mehrere Arten Natron-Spiefsglanzleber. (Ihre Bereitung siehe Seite 473.) — Die *Eigenschaften* stimmen mit denen der Kali-Spiefsglanzlebern überein. — Sie dienen ebenfalls zur Darstellung von Kermes und Spiefsglanzschwefel, vorzüglich aber zur Darstellung des folgenden Salzes.

## *Antimonpersulfid-Natrium (Sulpho-stibias natricus cum aqua).*

Formel: $Sb_2 S_5, NaS + 12 aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Antimonpersulfid | = | 2618,73 |
| 1 At. Schwefelnatrium | = | 492,06 |
| 12 At. Wasser | = | 1349,75 |
| 1 At. krystallisirtes Salz | = | 4460,54 |

*Synonyme.* Schwefelhaltiges hydrothionsaures Antimonoxyd-Natron (Natrum sulphurato-hydrothionicum antimoniatum), krystallisirtes (wasserhaltiges) Schwefelantimon-Natrium (Natrium sulphurato-stibiatum crystallisatum, Sulphuretum Stibii et Natrii cum aqua).

§. 751. Man bereitet das Antimonpersulfid-Natrium am einfachsten durch Auflösen von feingepulvertem Schwefelantimon und Schwefel in concentrirter Aetznatron-Lauge, bis zur Sättigung, und Krystallisiren der filtrirten Flüssigkeit. Die Aetznatronlauge mufs kohlensäurefrei seyn. Man löst anfangs erst *sehr feingepulvertes* Schwefelantimon darin auf, so lange noch etwas aufgenommen wird, und setzt dann Schwefel zu. Zu 60 Theilen aufgelösten Schwefelantimons werden wieder gegen 32 Theile Schwefel erfordert. Dann wird heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt bei gehöriger Concentration der Lauge ein Theil Salz heraus. Den Rest erhält man beim Verdampfen derselben. Die unkrystallisirbare Mutterlauge wird weggeschüttet. Zur Reinigung mufs das Salz nochmals in der geringsten Menge Wasser gelöst, und aus dem Filtrat wieder durch Krystallisation erhalten werden. — Anstatt Aetznatron kann auch Schwefelnatrium, das man bei der Bereitung von kohlensaurem Baryt (S. 412) erhält, vortheilhaft genommen werden. Man verfährt wie vorher. Kalte 24stündige Digestion in einem verschliefsbaren Gefäfse von 11 Theilen geschlämmtem Schwefelantimon, 13 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron, 1 Theil

Schwefelblumen, 5 Theilen gebranntem vorher gelöschtem Kalk und 20 Theilen Wasser, liefert eine Lauge, aus der man eine reichliche Krystallisation dieser Verbindung erhält; *Mitscherlich.* — Auch kann man sich Schwefelantimon-Natrium auf trockenem Wege bereiten, und daraus das Salz durch Lösen desselben in Wasser und Krystallisiren erhalten. — Nach *Schlippe* wird ein Gemenge von 8 Theilen wasserleerem schwefelsauren Natron, 4 Theilen Schwefelantimon und 2 Th. Kohle in verschlossenem Tiegel bis zur Reduction geglüht, in Wasser gelöst, die Lösung mit 1 Theil Schwefel gekocht, filtrirt und krystallisiren lassen.

§. 752. Die *Eigenschaften* dieses Salzes sind: Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen Tetraedern, zum Theil in schief aufeinander gruppirten rhomboidalen Tafeln; öfter sind die Krystalle gelblich, von überschüssigem Schwefel herrührend. Luftbeständig, doch beschlagen sie häufig an der Luft mit einem kermesartigen Ueberzug. Der Geschmack ist stechend salzig, kühlend, dann widerlich stechend metallisch schweflig, lange anhaltend; reagirt nicht alkalisch, die Pigmente wirken aber verändernd darauf ein und scheiden Goldschwefel ab. — In Wasser ist es sehr leicht löslich und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 3 Theile; Säuren schlagen aus der Lösung Goldschwefel nieder, unter Entwickelung von Hydrothionsäure. In Weingeist ist es unlöslich, er wirkt aber verändernd darauf und schlägt aus der wässerigen Lösung ein weifses Salz nieder, färbt sich dann schnell gelb unter Ablagerung von weifslichen Flocken, die bald orangegelb werden.

Dieses Salz dient vorzüglich zur Darstellung von reinem Goldschwefel (S. 469), auch Kermes (S. 466).

## *Antimon und Calcium.*

### *Antimonpersulfid-Calcium (Sulpho-stibias calcicus).*

Formel: $Sb_2 S_5$, Ca S.

| | |
|---|---|
| 1 At. Antimonpersulfid | = 2618,73 |
| 1 At. Schwefelcalcium | = 457,18 |
| 1 At. Antimonpersulfid-Calcium | = 3075,91 |

*Synonyme.* Schwefelantimon-Calcium (Antimonium et Calcium sulphuratum), kalkerdige Spiefsglanzleber, *Hoffmann's* Spiefsglanzkalk mit Schwefel (Calcaria sulphurato-stibiata, Sulphuretum Stibii cum Calcio, Calx Antimonii cum sulphure *Hoffmanni*).

Der Spiefsglanzkalk wurde im 18ten Jahrhundert von *Hoffmann* entdeckt, der ihn als Geheimmittel verkaufte. *Westrumb* untersuchte ihn 1793, und *Bremser* lehrte 1796 seine Bereitung.

§. 753. Man erhält das Schwefelantimon-Calcium nach *Hoffmann* durch Glühen eines innigen Gemenges von 3 Th. Schwefelspiefsglanz, 4 Th. Schwefel und 16 Th. reinem (von Austerschalen gebrannten) Kalk in einem verschlos-

senen Tiegel. — Die neueste preufsische Pharmacopöe läfst ein Gemenge von 8 Theilen präparirten Austerschalen, 1 Theil Antimonmetall und 2 Theilen gereinigtem Schwefel, welches mit einer Lage Austerschalen bedeckt wird, wohl durchglühen, bis eine Probe bräunlich erscheint. Die obere Decke Austerschalen wird weggeworfen und das zerriebene Pulver in kleinen Drachmengläsern wohlverschlossen aufbewahrt. Die Feuerung u. s. w. ist wie bei Schwefelcalcium (S. 422). Um eine schöne blafsgelbe Verbindung zu erhalten, darf man nur mit kleinen Mengen, 2 bis 3 Unzen in einem Tiegel, deren mehrere in einen Windofen gestellt werden können, operiren. — Die Aetiologie ist wie bei den übrigen Schwefellebern (S. 367, 423 u. 473 ff.).

§. 754. Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es ist ein weifsgelbliches Pulver (wird eine bedeutende Menge in einem Tiegel auf einmal geglüht, so fällt das Produkt meistens mehr oder weniger braun aus. Riecht schwach nach Hydrothionsäure, schmeckt scharf und schweflig, und verhält sich im übrigen wie die andern Schwefellebern. — In Wasser ist es schwer und nur theilweise löslich, indem ein braunes Pulver, eine Art Crocus (S. 475), zurückbleibt. Die Lösung enthält Schwefelcalcium und Antimonpersulfid, ist wasserklar, und läfst auf Säurezusatz Goldschwefel fallen.

§. 755. Man bereitet sich auch eine kalkhaltige Spiefsglanzleber auf nassem Wege, indem 1 Theil orangefarbener Spiefsglanzschwefel mit 3 Theilen Aetzkalk und 24 Theilen Wasser in einem gläsernen oder Porcellan-Gefäfse bei raschem Feuer zur staubigen Trockne eingekocht werden. Wird wie das vorige Präparat in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Ein gelblich- oder röthlich-weifses Pulver, welches dem vorigen ähnlich schmeckt und riecht. Bildet mit Wasser eine gelbe Lösung, aus der Säuren, ohne bedeutende Entwicklung von Hydrothionsäure, Goldschwefel fällen.

*Prüfung.* Das auf trockenem Wege bereitete Präparat mufs sich gegen wässerige Säuren wie Schwefelcalcium verhalten; aufserdem dafs es viele Hydrothionsäure entwickelt, mufs es als Rückstand Crocus hinterlassen, welcher sich in concentrirter Salzsäure vollkommen auflösen mufs. — Die auf nassem Wege bereitete Verbindung mufs sich leichter und beinahe vollständig in Wasser lösen, aus dieser Lösung müssen Säuren bedeutend Goldschwefel fällen.

*Medicinische Anwendung.* Beide Präparate werden in Abkochungen mit Wasser (als *Aqua sulphurato-stibiata*) innerlich gegeben; sie werden am besten ohne alle Beimischung verordnet, da sie so leicht zerlegt werden.

Die übrigen anorganischen Verbindungen des Antimons sind nicht officinell.

## *VIII. Wismuth (Bismuthum).* Symb. Bi.

Atomgew. = 886,92.

*Synonyme.* Markasit, Aschblei (Marcasita).

Das Wismuth war schon den Alten bekannt, aber öfter mit Zinn, Blei

und Antimon verwechselt worden; 1529 erwähnte es zuerst *Agricola;* seine Eigenthümlichkeit erforschten aber genauer *Stahl, Pott, Geoffroy* u. a. im 18ten Jahrhundert. — Es kommt nicht sehr häufig in der Natur vor; meistens gediegen, ferner als Wismuthglanz, Kupferwismutherz, Nadelerz, Silberwismutherz, Wismuthocher.

§. 756. Das gediegene Wismuth wird im Grofsen durch Schmelzen von der Gangart befreit. — Chemisch rein erhält man es durch Auflösen in Salpetersäure, Niederschlagen mit Wasser und Glühen des basischen Salzes mit Kohle, oder schwarzem Flufs.

§. 757. Die *Eigenschaften* des Wismuths sind: Es hat eine silberweifse, ins Röthliche spielende Farbe, ist ziemlich glänzend; krystallisirt in regelmäfsigen Octaëdern und Würfeln (nach *Quesneville* erhält man vorzüglich schöne Wismuthkrystalle, wenn man eine nicht unbeträchtliche Masse Wismuth [wenigstens 3—4 Pfund] in einem Tiegel schmilzt, der fliefsenden Masse von Zeit zu Zeit Stückchen Salpeter zusetzt und fleifsig umrührt, bis bei ziemlich starker Hitze das fliefsende Metall eine *grüne* oder *Gold-Farbe* zeigt, die auch beim Erkalten bleibt. Dann giefst man es in einen erwärmten Röstscherben, den man auf eine heifse Platte setzt; das Erkalten darf nicht zu langsam erfolgen. Hat sich eine feste Haut auf der Oberfläche gebildet, so macht man mittelst einer glühenden Kohle ein Loch in dieselbe und läfst das noch fliefsende Metall herauslaufen. Man erhält so Gruppen der prachtvollsten Würfel, die in allen Regenbogenfarben spielen); hat einen blätterigen Bruch. Das specifische Gewicht ist 9.83 bis 9.88. Es ist mittelmäfsig hart, spröde, läfst sich pulvern, ist jedoch bei vorsichtigem Hämmern ein wenig dehnbar; schmilzt lange vor dem Glühen, bei 198° (nach *Schwartz* bei 208°) Reaumur; beim Erstarren dehnt es sich beträchtlich aus (Sprengen von Glasröhren u. s. w. durch erstarrendes Wismuth); verflüchtigt sich in der Weifsglühhitze und läfst sich in verschlossenen Gefäfsen destilliren.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs sich in Salpetersäure leicht und vollständig auflösen; die mit Wasser ziemlich verdünnte, vom Niederschlag getrennte Auflösung darf durch Kaliumeisencyanür weder blau noch braun, eben so durch einfach chromsaures Kali (S. 445) nicht gelb gefällt werden. Auf Arsen prüft man es wie das Antimon (S. 454).

## *Wismuth und Sauerstoff.*

### *Wismuthoxyd (Bismuthum oxydatum).* Formel: BiO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Wismuth | = | 886,92 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Wismuthoxyd | = | 986,92 |

*Synonyme.* Wismuthkalk (Oxydum bismuthicum, Calx Marcasitae). — Findet sich natürlich als Wismuthocher.

§. 758. Das Wismuth überzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft mit einem grauen Häutchen. Wird es bis zum Schmelzen an der Luft erhitzt, so verwandelt es sich in ein dunkelgraubraunes Pulver, *Wismuthasche (cinis Bismuthi)*, aus welcher Salz- und verdünnte Schwefelsäure Oxyd aufnehmen und Metall zurücklassen. *Berzelius* sieht

dasselbe für ein *Suboxyd* an, *Proust* für ein Gemenge von Metall und Oxyd.

Wird Wismuth an der Luft bis zum Weifsglühen erhitzt, so verbrennt es mit schwacher blafsblauer Flamme, unter Bildung eines weifsen geruchlosen Rauchs zu Wismuthoxyd, welches sich als ein gelblichweifses lockeres Pulver, *Wismuthblumen (flores Bismuthi)*, an kalte Körper anlegt; vor dem Löthrohr auf der Kohle erhitzt, beschlägt diese gelb. In dasselbe Oxyd verwandelt sich beim anhaltenden Erhitzen die Wismuthasche. Das Metall löst sich langsam in Salzsäure zu Chlorwismuth auf, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in erhitzter concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit Salpetersäure bildet es rasch unter Entwicklung von Salpetergas salpetersaures Wismuthoxyd (concentrirte Salpetersäure erhitzt schnell feingepulvertes Wismuth bis zum Glühen). Aus letzterem erhält man das reine Oxyd, wenn das nach §. 761 erhaltene basische an der Luft geglüht wird.

**§. 759.** Die *Eigenschaften* des Wismuthoxyds sind: Es ist ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend pomeranzengelb und braun wird, in der Rothglühhitze schmilzt es zu einem grünlich gelben Glas von 8.21 (nach *Schwartz* 8,968) spec. Gewicht und verflüchtigt sich erst in starker Weifsglühhitze. Geschmacklos; unlöslich in Wasser. — Es wird durch Glühen mit Kohle und kohlenhaltigen Körpern in der Hitze reducirt.

Mit Wasser bildet es ein Hydrat, *Wismuthoxydhydrat*, welches durch Fällen der wässerigen Lösung eines Wismuthoxydsalzes mit reinem Kali erhalten wird. — Ein weifses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser. Läfst beim Erhitzen das Wasser fahren.

**§. 760.** Mit Säuren bildet das Wismuthoxyd die *Wismuthoxydsalze*. Diese sind farblos, theils löslich, theils unlöslich in Wasser. Die löslichen Wismuthsalze zerfallen meistens durch Zusatz von viel Wasser in basische schwerlösliche und in saure leichtlösliche. Sie werden durch reine und kohlensaure Alkalien, so wie durch Kaliumeisencyanür weifs, durch Gallustinktur gelb, durch Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle dunkelbraun. durch Iodmetalle braun, und durch Kupfer, Kadmium und Zink metallisch gefallt.

*Wismuthhyperoxyd.* Formel: $Bi_2O_3$.

Durch Kochen von Wismuthoxyd mit unterchlorigsaurem Natron erhält man ein Gemenge von Oxyd mit Hyperoxyd, aus welchem das erstere mit Salpetersäure ausgezogen werden kann. Das Hyperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, über 360° erhitzt, zerfällt es in Oxyd und Sauerstoff, oxydirt brennbare Materien beim Erhitzen damit, schweflige Säure wird davon nicht in Schwefelsäure verwandelt, entwickelt mit Salzsäure Chlorgas. — Nicht officinell.

## *Wismuth und Stickstoff.*

### *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd (Bismuthum subnitricum).*

*Synonyme.* Wismuthweifs, spanisches Weifs (Bismuthum nitricum praecipitatum, Subnitras bismuthicus, Bismuthum oxydatum album, Magisterium Marcasitae, Cosmeticum Clavii, blanc d'Espagne).

Das Wismuthweifs wurde von *Lemery* im 17ten Jahrhundert als Geheimnifs verkauft; im 18ten Jahrhundert wurde erst seine Bereitung bekannt.

**§. 761. Das Wismuthweifs ist bis jetzt die einzige officinelle Verbindung des Wismuths. — Man bereitet es durch Auflösen des Wismuths in Salpetersäure, Zerlegen des Salzes mit Wasser und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags.** Nach *Bucholz* wird Wismuth in kleinen Portionen in Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht aufgelöst. 4 Th. Säure von angeführter Stärke nehmen ungefähr 1 Theil auf (das Glas darf nur zum vierten Theil von dem Gemenge erfüllt seyn). Die Auflösung wird durch Wärme, zuletzt bis zum Kochen der Flüssigkeit unterstützt, so wie sich ein pulveriger Niederschlag anfängt zu bilden, giefst man das Flüssige von dem unaufgelösten Metall in ein anderes Gefäfs, verdünnt die Auflösung mit eben so viel warmem Wasser und filtrirt sie schnell; das Filtrat wird sogleich unter fleifsigem Umrühren in ein Gefäfs, worin sich auf 1 Theil des aufgelösten Metalls 30 Theile destillirtes Wasser befinden, gegossen; der entstandene Niederschlag wird so schnell als möglich durch Abgiefsen und Filtriren von der sauren Flüssigkeit getrennt, noch einigemal, indem man ihn vom Filter in ein Gefäfs zurück gibt, mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, in sehr gelinder Wärme im Dunkeln getrocknet, und in vor dem Licht geschützten Gefäfsen aufbewahrt. Nach *Duflos* wird ein Theil krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd mit 24 Theilen kochendem Wasser übergossen, so lange damit in Berührung gelassen, bis alle krystallinische Beschaffenheit verschwunden ist, und ausgewaschen, wonach 45,5 pCt. basisches Salz erhalten werden. Es besteht nach ihm aus $N_2O_5$, $BiO + 3BiO$, aq. Wird die saure Auflösung in Wasser gegossen, so erhält man nach *Phillips* $N_2O_5$, $BiO + 2BiO$. — Nach älteren Vorschriften soll beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure alle Wärme vermieden werden. Man erhält so weit weniger Niederschlag, der bei Ueberschufs von Wasser viel leichter wieder verschwindet. Ob von anderer Beschaffenheit?

*Erklärung.* Die Salpetersäure bildet mit Wismuth salpetersaures Wismuthoxyd, das man als *einfachsaures Salz* beim Abkühlen der gesättigten Auflösung in farblosdurchsichtigen schiefen 6- und 8-seitigen Säulen erhält. Das Wismuth hat aber grofse Neigung, mit Salpetersäure ein basisches Salz zu bilden, welches sich schon während der Auflösung als ein graues Pulver, in Verbindung mit neutralem und zum Theil mit etwas Schwefel, wenn das Metall schwefelhaltig war, abscheidet, wenn überschüssiges Metall vorhanden ist; damit sich nun dieses nicht bilde und verloren gehe, mufs die Auflösung sogleich bei dessen Erscheinung unterbrochen werden; Wasser zerlegt nun die Verbindung (siehe oben) in ein saures und basisches Salz, letzteres ist der Niederschlag. Wird aber zu viel Wasser zugesetzt, so verschwindet er wieder, wie bei Algarothpulver (S. 462). Die schnelle Absonderung von der sauren Flüssigkeit ist darum nöthig, weil sich leicht durch Berührung mit derselben ein krystallinisch körniges Salz, neutrales (?) salpetersaures Wismuthoxyd bildet, welches den Niederschlag unansehnlich und unbrauchbar macht; auch sintert der Niederschlag an sich bald zusammen und wird krystallinisch. — Schreibt man mit einer salpetersauren Wismuthoxydlösung auf Papier und läfst die Schrift trocknen, so verschwindet sie, taucht man das Papier in Wasser, so kommt sie mit

*weißer Farbe* zum Vorschein, indem auch hier basisch salpetersaures Wismuthoxyd gebildet wird.

§. 762. Die *Eigenschaften* des basischen salpetersauren Wismuthoxyds sind: Es ist ein zartes blendend weißes Pulver, welches aus höchst feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht, fast geschmacklos, sehr schwer löslich in Wasser. Durch Hitze wird es zerstört und hinterläßt reines Oxyd. Am Licht wird es grau (nach *Klaproth* von Silbergehalt herrührend). In Salpetersäure und Salzsäure ist es leicht auflöslich.

*Prüfung auf die Reinheit.* Es muß eine schöne weiße Farbe haben, beim Erhitzen salpetrige Säure entwickeln und nicht schwarz werden, sich in Salpetersäure und Salzsäure *ohne Brausen* leicht auflösen; Silbersolution, Barytsolution und Schwefelsäure dürfen die Auflösung nicht trüben, eben so wenig chromsaures Kali. Kalinmeisencyanür darf die kalte *salzsaure* Auflösung nur weiß fällen, und sie muß sich überhaupt als reines Wismuthsalz (S. 480) verhalten.

*Anwendung.* Das Wismuthweiß wird innerlich als Pulver gegeben. — Dient auch als Schminke (die aber durch das Sonnenlicht sich verdunkelt).

## *Wismuth und Chlor.*

*Chlorwismuth* oder *Wismuthbutter*, $Bi\,Cl_2$, läßt sich auf ähnliche Art wie die Spießglanzbutter (S. 460) darstellen. Eine bräunliche oder grau-lich-weiße Masse von krystallinischem Gefüge; leicht schmelzbar und flüchtig (nach *Davy* verflüchtigt es sich nicht in der Rothglühhitze bei abgehaltener Luft). — Verwandelt sich durch Wasser in ein basisches, unlösliches, das ein zartes schneeweißes Pulver ist, oder perlmutterglänzende Schuppen darstellt, und in ein sehr saures lösliches Salz. Eine gleiche basische Verbindung erhält man, wenn die Auflösung des Wismuthoxyds in Salpetersäure in eine verdünnte Kochsalzlösung gegossen oder mit wässeriger Salzsäure niedergeschlagen wird. — Jetzo nicht mehr officinell; das basische war aber früher unter dem Namen *Magisterium Marcasitae* gebräuchlich und geht auch zum Theil jetzt noch unter dem Namen *Spanisches Weiß (blanc d'Espagne, blanc de perle)* als Schminke.

Von den Verbindungen des *Wismuths* mit *Brom* und *Iod* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Wismuth und Schwefel.*

*Schwefelwismuth*, $Bi\,S$, findet sich natürlich als Wismuthglanz, und läßt sich leicht durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth bereiten. — Das natürliche kommt zum Theil krystallisirt vor in geraden rhombischen Säulen und deren Abänderungen; das künstliche ist eine bleigraue Masse von strahligem Gefüge, ist schwieriger schmelzbar als das Metall, dehnt sich beim Erstarren noch weit mehr aus als dieses. Nicht officinell. — Auch das *schwefelsaure Wismuthoxyd*, $Bi\,O$, $S\,O_3$ (von welchem es, analog dem salpetersauren, basische, neutrale und saure Verbindungen gibt) ist nicht officinell.

## *Wismuth und Kohlenstoff.*

*Kohlensaures Wismuthoxyd*, $Bi\,O$, $C\,O_2$, erhält man aus der gehörig verdünnten sauren salpetersauren Auflösung des *reinen* Metalls durch Niederschlagen mit kohlensaurem Kali oder Natron, Aussüßen des Niederschlags und Trocknen. Die bei Bereitung des Wismuthweißes (S. 481) übrig

bleibende saure Flüssigkeit, welche die fremden Metalle des käuflichen Wismuths enthält, ist dazu untauglich. — Weifses geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver; leicht auflöslich in Säuren unter Aufbrausen. Verhält sich sonst den übrigen Wismuthsalzen analog. — Nicht officinell. — Das Wismuthweifs enthält zuweilen dieses Salz, wenn der Auflösung kohlensaure Alkalien zugesetzt werden.

## *IX. Zink (Zincum).* Symb. Zn.

Atomgew. = 403,23.

*Synonyme.* Spianter (Stannum indicum).

Das aus dem Orient kommende Zink wurde von *Paracelsus* im 16ten Jahrhundert als eigenthümliches Metall erkannt, obgleich den Alten das natürlich vorkommende Oxyd (Cadmia) zur Bereitung des Messings bekannt war. In Europa lernte man erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts das Metall darstellen. — Es kommt häufig als Oxyd, an Kohlensäure und Kieselerde gebunden (Galmei), als Schwefelzink (Blende) u. s. w. vor.

§. 763. Im Grofsen wird das Zink erhalten durch Glühen des Galmeis oder gerösteter Blende mit ⅛ Kohle in irdenen Retorten, oder in grofsen conischen Tiegeln, die unten eine Oeffnung haben, in welche eine eiserne Röhre gekittet wird, die man in ein Gefäfs mit Wasser leitet, die obere Oeffnung des Tiegels wird mit Thon verschlossen; das Zink destillirt über, oder wird bei letzterer Vorrichtung abwärts getrieben. Bei Goslar erhält man das Zink gelegentlich beim Ausschmelzen zinkhaltiger Blei- und Kupfererze in Schachtöfen, wo sich das Zink oberhalb dem Schmelzraum auf einer schiefgestellten Platte (*Zinkstuhl*) sammelt, und durch eine Oeffnung (das *Auge*) abgelassen wird. Man reinigt es durch nochmalige Destillation in irdenen Retorten; oder auch zum pharmaceutischen Gebrauche, indem man es in einem Tiegel schmelzen läfst, und so lange Schwefelstücke und Talg unter fleifsigem Rühren mit einem Stück Holz darüber abbrennt, als noch Schlacken (Schwefelmetalle) gebildet werden. — Das Zink verbindet sich nämlich schwierig auf die angeführte Art mit Schwefel, enthält es andere Metalle, Kupfer, Blei, Eisen u. s. w., so bilden diese mit dem hineingeworfenen Schwefel Schwefelmetalle, und das Zink wird für rein gehalten, wenn der Schwefel auf dem fliefsenden Metall ohne Rückstand verbrennt. Es ist indessen schwierig, das Zink auf diese Art vollkommen zu reinigen, auch bildet sich hiebei immer etwas Schwefelzink. — Das im Handel vorkommende *Ostindische Zink* (*Zincum orientale*) ist das reinste, auch *Schlesisches* Zink ist zum Theil sehr rein.

§. 764. Die *Eigenschaften* des Zinks sind: Es hat eine bläulich grauweifse Farbe, ist stark glänzend; krystallisirt in vierseitigen Säulen und Nadeln, hat strahlig blätteriges Gefüge, ist mittelmäfsig hart, klingend; zerspringt in der Kälte unter dem Hammer, läfst sich aber bei allmähligem Druck in dünne Platten und in Draht ausdehnen; die gröfste Dehnbarkeit zeigt es bei 80 bis 120° R.; bei 164° R. ist es so

spröde, dafs es sich pulvern läfst. Specifisches Gewicht 6.8 bis 7; schmilzt vor dem Glühen, bei 290° R. (nach *Schwartz* bei 400°), und verflüchtigt sich in schwacher Weifsglühhitze.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Zink mufs sich in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure leicht und vollständig auflösen, der Geruch nach Hydrothionsäure im ersten Fall würde Schwefelgehalt anzeigen; entsteht mit ersterer Säure ein weifses unauflösliches Pulver, so ist es mit Blei verunreinigt, hinterläfst letztere ein solches, so ist es zinnhaltig; die überschüssige Säure enthaltende Auflösung darf durch Hydrothionsäure nicht verändert werden; entsteht ein gelber Niederschlag, so enthält es Kadmium oder Arsen (über die Unterscheidung beider Niederschläge s. S. 494 und 311), ein dunkelbrauner würde Kupfer oder Blei anzeigen. Bilden auflösliche Schwefelmetalle in der *neutralen* Flüssigkeit einen dunkeln Niederschlag, der auf Säurezusatz verschwindet, so ist es eisenhaltig, in diesem Fall wird Kaliumeisencyanür einen blauen und Gallustinktur einen violetten oder schwarzen Niederschlag hervorbringen. Der gewöhnliche käufliche Zink enthält bemerkliche Beimengungen von Arsen, woher es kommt, dafs er mit Säuren neben reinem Wasserstoffgas Arsenwasserstoff entwikkelt. Man prüft das Zink auf seinen Arsengehalt, indem man das Wasserstoffgas, das sich durch seine Berührung mit (arsenfreier) verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entwickelt, durch eine 12″ lange mit Kalihydrat angefüllte und sodann durch eine 2‴ weite Glasröhre leitet, die man an einem Punkte zum Glühen erhitzt, enthält das Gas Arsen, so setzt sich dieser aufserhalb des glühenden Theils als schwarzer metallischer Ring ab.

## *Zink und Sauerstoff.*

*Zinkoxyd* (*Zincum oxydatum*). Formel: ZnO.

| | |
|---|---|
| 1 At. Zink | = 403,23 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Zinkoxyd | = 503,23 |

*Synonyme.* Zinkblumen, Zinkkalk (Flores seu Calx Zinci, Oxydum Zinci seu zincicum).

Das Zinkoxyd findet sich natürlich mit etwas Eisen und Manganoxyd als Rothzinkerz, in Verbindung mit Thonerde als Gahnit; das künstliche reine lehrte *Hellot* 1735 darstellen.

**§. 765.** Das Zink überzieht sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit einem grauen Häutchen; (dieser Ueberzug bildet sich vorzüglich schnell durch Galvanismus an den Zinkplatten); bis zum Schmelzen erhitzt, verwandelt es sich an der Luft nach und nach in ein graues Pulver (*Zinkasche, Cinis Zinci*), dieses, mehr noch das vorhergehende, sieht *Berzelius* für ein *Suboxyd* an, *Proust* hält es aber nur für ein Gemenge von Metall und Oxyd. — Beim Glühen an der Luft entzündet sich das Zink mit blendender, grünlich- und bläulich-weifser Flamme, und verwandelt sich in weifses Oxyd. — Das Zink zersetzt in Masse das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, feingepulvert oder gefeilt und mit Wasser gemengt, entwickelt es aber Wasserstoffgas. Es löst sich leicht in den meisten wässerigen Säuren auf, unter Wasserstoffgasentwickelung, bildet Zinkoxyd, welches von den Säuren aufgenommen wird. Auch die wässerigen Alkalien greifen das Zink, besonders wenn es (nach *Runge*) mit

Eisen oder Platin (zur Kette) verbunden ist, leicht an, oxydiren es und lösen es zum Theil auf. Es reducirt auf nassem Wege mehrere Oxyde, wie arsenige und Arsen-Säure, und zerlegt viele schwere Metallsalze, wie Spiefsglanzoxyd-, Kupfer-, Kadmium-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salze, indem es sich oxydirt und die Metalle regulinisch fällt.

Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich das Zinkoxyd auf 2 Wegen. a) *Auf trockenem Wege:* Reines Zink wird in einem geräumigen Tiegel, der in einem Windofen etwas schief gestellt ist, zwischen glühenden Kohlen zum starken Hellrothglühen erhitzt (sollte das Zink nicht rein seyn, so mufs es mit Schwefel nach S. 483 gereinigt werden). Man nimmt jetzt die graue Decke (Zinkasche) hinweg. Das Zink entzündet sich und bildet Oxyd, welches theils in weifsen Flokken in der Luft umherfliegt, die ehedem als *philosophische Wolle* (*Lana philosophica*) besonders aufgefangen wurden, gröfstentheils aber sich als eine lockere weifse Masse im Tiegel anlegt; diese wird öfters mit einem Spatel hinweggenommen. Gut ist es, das auf die Seite geschobene Oxyd noch eine Zeitlang glühen zu lassen, um alles Kohlenzink zu verbrennen; *Schindler* Das etwa mit herausgenommene Metall wird wieder in den Tiegel geworfen, und gleichförmig starkes Feuer so lange, bis alles Zink verbrannt ist, unterhalten. Das Zinkoxyd wird mit Wasser geschlämmt (S. 132), um die metallischen Theile und fremdartigen Metalloxyde zu entfernen, und getrocknet. — Im Grofsen erhält man beim Schmelzen der Zinkerze und beim Messingbrennen unreines Zinkoxyd, von grauer und weifser Farbe, welches sich an den Wänden der Oefen anlegt. Das graue ist etwas zusammengesintert und heifst *Tutia, grauer Ofenbruch* (*Tutia alexandrina, Cadmia fornacum*), ist wahrscheinlich der Zinkasche ähnlich. Das weifse ist eine leichte lockere Masse, *weifses Nichts* (*Nihilum album, Pompholyx*), und dem weifsen Oxyd ähnlich. Häufig sind die unter diesem Namen vorkommenden Produkte ganz verfälscht und enthalten oft keine Spur von Zinkoxyd. Sie werden jetzt mit Recht wenig mehr in Apotheken angewendet.

b) *Auf nassem Wege:* Reines kohlensaures Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat (§. 770) oder Zinkoxydhydrat (§. 766) wird so lange gelinde geglüht, bis eine Probe nicht mehr mit Säuren braust, und durch ferneres Erhitzen keinen Verlust mehr erleidet. Auch läfst sich aus nach S. 487 rein dargestelltem *salpetersauren Zinkoxyd* ein reines Zinkoxyd darstellen. (Ueber die Darstellung des Zinkoxyds aus essigsaurem s. *Korte* in *Buchner's* Repert. Bd. 27. S. 378, und Magazin für Pharm. Bd. 24. S. 378.)

*Erklärung.* Das Zink hat, wie oben angezeigt ist, grofse Affinität zum Sauerstoff; wird es unter Luftzutritt geglüht, so verflüchtigt sich dasselbe, und die Dämpfe verbinden sich unter Feuerentwickelung mit Sauerstoff zu Zinkoxyd. — Kohlensaures Zinkoxyd oder Zinkoxydhydrat werden durch Hitze zerlegt; Kohlensäure und Wasser entweichen, und Zinkoxyd bleibt.

§. 766. Die *Eigenschaften* des Zinkoxyds sind: Das natürliche (eisen- und mangan-haltige) krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von rother Farbe, ist diamantglän-

zend, durchscheinend; das künstliche (reine) ist eine weifse, lockere, sehr leichte, lose zusammenhängende Masse oder ein weifses Pulver, spec. Gew. 5,600; beim Erhitzen wird es gelb, und beim Erkalten wieder weifs; frisch geglüht ist es nach dem Erkalten immer schwach gelblich, und wird, wenn es rein ist, bei dem Aufbewahren weifs. Es leuchtet, frisch bereitet, kurze Zeit im Dunkeln. In sehr starker Glühhitze schmilzt es zu einem gelben Glas, und verflüchtigt sich in der stärksten Weifsglühhitze. Ist geschmacklos; unlöslich in Wasser. — Wird durch Kohle in der Weifsglühhitze reducirt. — Mit Wasser bildet das Zinkoxyd ein *Hydrat*, $ZnO + aq.$, welches durch Fällen eines Zinksalzes mit etwas überschüssigem reinen wässerigen Kali oder Natron, nicht so zweckmäfsig Ammoniak, als ein weifses Pulver erhalten wird. Nach *Schindler* erhält man Zinkoxydhydrat *in Krystallen*, wenn Zink mit Eisen (zur Kette) verbunden in Salmiakgeist gebracht wird. Es entwickelt sich Wasserstoffgas, und Zinkoxydhydrat lagert sich in kleinen farblosdurchsichtigen, stark glänzenden (wahrscheinlich rhombischen) Säulchen ab (Magaz. für Pharmac. Bd. 31. S. 175). — Beim Erhitzen verliert es leicht das Wasser. — Auch in ätzenden Alkalien ist Zinkoxyd auflöslich. Reines *geglühtes* Zinkoxyd, welches aus Zinkoxydhydrat (durch *Aetzammoniak* erhalten) bereitet war, ist nach *Firnhaber* leicht auflöslich in Aetzammoniak und Aetzkali, während das durch Glühen aus *kohlensaurem* erhaltene Zinkoxyd in beiden unauflöslich ist (*Schweigger's* Journal n. R. Bd. 12. S. 243). — Nach *Schindler* vermehrt ein kleiner Zusatz einer (stärkeren) Säure die Löslichkeit des Zinkoxyds in Ammoniak sehr (Magaz. für Pharm. a. o. a. O.). Das Zinkoxydhydrat ist nach *Schmidt* auch in einer Lösung von *citronensaurem Kali* ziemlich auflöslich (Mag. f. Pharm. Bd. 13. S. 68). — Ueber Darstellung und Prüfung des officinellen Zinkoxyds s. noch *Wackenroder* in den Ann. d. Pharm. Bd. X. S. 49.

Die *Reinheit* des Zinkoxyds erhellt zum Theil aus den angeführten Eigenschaften. Es mufs schön weifs und zart pulverig seyn (die schwache gelbliche Farbe kann indessen nicht immer als ein Fehler angesehen werden, da nach vielseitigen Erfahrungen ein solches nicht immer eisen- oder kadmium-haltig befunden wurde, sondern die Farbe zum Theil von noch unbekannter Ursache herrührt. — Nach *Firnhaber's* Meinung ist ein Kohlengehalt öfter der Grund [*Schweigger's* Journal Bd. 12. S. 243]. *Hermann* [a. a. O. Bd. 16. S. 250] widerspricht dieser Meinung und behauptet, *ganz reines* Zinkoxyd, auch wenn es aus kohlensaurem bereitet werde, falle immer blendend weifs aus. Nach *Greve* ertheilt ein Natrongehalt dem Präparat beim Glühen eine gelbliche Farbe. Nach *Schindler* rührt die gelbe Farbe von einem unbekannten Metalloxyd her, welches bei der *kalten* Fällung der *verdünnten* Zinkvitriollösung durch kohlensaure Alkalien gelöst bleibt, bei der *heifsen* Fällung aber mit niederfällt, daher das heifsgefällte kohlensaure Zinkoxyd beim Glühen auch nach dem Erkalten eine gelbliche Farbe behält. — Mag. für Pharm. Bd. 36. S. 82). Die dauernde gelbe Farbe rührt mehrentheils von Spuren Mangan her, *J. Liebig*. Es mufs geschmacklos seyn, beim Glühen gelb und beim Erkalten nach einiger Zeit wieder weifs werden (s. jedoch oben), in verdünnter Schwefelsäure ohne Brausen leicht und vollständig auflöslich seyn; die Auflösung darf durch Gallustinctur nicht gefärbt, auch durch die (S. 484) beim Zink angeführten Reagentien nicht verändert werden. Die neutrale Auflösung mufs, mit Aetzammoniak versetzt, einen *weifsen* Niederschlag bilden, der in überschüssig zugesetztem Ammoniak *wieder verschwindet*, durch phosphorsaures Ammoniak mufs sie vollständig gefällt werden; das Filtrat darf, aufser etwas schwefelsaurem und phosphorsaurem Ammoniak, keine Salze enthalten. Aetzkalilauge im Ueberschufs zu der Auflösung des Zinkoxyds

in Säuren gesetzt, mufs den anfangs entstehenden weifsen Niederschlag wieder vollkommen auflösen, ein unauflöslicher Rückstand zeigt fremde Theile, Magnesia u. s. w., an. Hydrothionsaures Ammoniak mufs *alles* Zinkoxyd aus den alkalischen Auflösungen fällen. Schlagen kohlensaure Alkalien noch etwas nieder, so enthielt es Kalk, Magnesia u. s. w.; auch Kleesäure darf die *verdünnte* neutrale Auflösung nicht sogleich fällen. Die salpetersaure Auflösung darf durch Barytsolution nicht getrübt werden.

*Medicinische Anwendung.* Innerlich in Pulverform; hiebei müssen Säuren vermieden werden. Aeufserlich in Salben u. s. w.

§. 767. Mit Säuren bildet das Zinkoxyd die *Zinkoxydsalze*. Dasselbe hat beträchtliche Affinität zu den Säuren. Die Salze sind farblos, meistens in Wasser löslich; haben einen herben metallischen Geschmack. Es bildet gerne mit Alkalien Doppelsalze, die mit den analogen Magnesiasalzen isomorph sind, und von welchen die basischen (so wie die meisten einfachen basischen) in Wasser schwer- oder unlöslich sind. Reine und kohlensaure Alkalien fällen die Lösungen der Zinkoxydsalze weifs, der Niederschlag löst sich in überschüssigen reinen fixen Alkalien wieder auf, in geringer Menge auch in reinem Ammoniak und kohlensauren Alkalien; Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle fällen die neutralen Salze weifs. Enthalten dieselben viele freie Säure, so bewirkt Hydrothionsäure keinen Niederschlag; Kaliumeisencyanür, so wie phosphorsaure Alkalien, fällen sie ebenfalls weifs. Gallustinktur fällt die sauren und neutralen reinen Zinkoxydsalze meistens nicht; essigsaures aber, so wie die löslichen basischen, fällt sie weifs; *Schindler*. Vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Natron erhitzt, beschlägt die Kohle mit einem weifsen Rauch; mit Kobaltauflösung befeuchtet, färben sie die Flamme schön grün.

*Zinkhyperoxyd*, das sich bildet, wenn gallertartiges Zinkoxydhydrat mit Wasserstoffhyperoxyd (S. 211) digerirt wird, und ein weifses leicht zerlegbares Pulver darstellt, ist nicht officinell.

## *Zink und Stickstoff.*

*Salpetersaures Zinkoxyd*, $ZnO, N_2O_5$, erhält man durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure. Es entwickelt sich hiebei Stickoxydul (S. 217), auch Stickoxyd und Stickgas (eine ziemlich verdünnte Salpetersäure [Säure von 1,2 spec. Gew. mit eben so viel Wasser vermischt] liefert nach *Pleischl* reines Stickoxydul). Man dampft die Auflösung ab, schmilzt den Rückstand so lange, als sich noch ein braunes Pulver (Mangan- und Eisenoxyd) abscheidet, löst den Rückstand in sehr verdünnter Salpetersäure. Diese Auflösung mufs noch von Kupfer und Kadmium durch Schwefelwasserstoff befreit werden, man filtrirt und dampft ab. Oder man löst reines kohlensaures Zinkoxyd in Salpetersäure, dampft ab, schmilzt bis zur partiellen Zersetzung des Salzes, um zu sehen, ob sich kein Mangan abscheidet, und verfährt wie vorher. — Durch Verdampfen und Krystallisiren erhält man wasserhelle, gestreifte, gedrückte 4-seitige Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, von scharfem herben Geschmack, die an der Luft zerfliefslich sind und leicht löslich in Wasser und Weingeist. Auf glühenden Kohlen verpuffen sie mit rother Flamme. — Nicht officinell. Dient aber zur Darstellung eines reinen Zinkoxyds, welches zu Cyaneisenzink u. s. w. verwendet werden kann (vergl. Magaz. für Pharm. Bd. 21. S. 125). — Nach *Schindler* existiren auch basische Verbindungen der Salpetersäure mit Zinkoxyd.

die, wie das 4- und 8-fach basische Salz, im wasserhaltenden Zustande weifse, in Wasser kaum- oder un-lösliche Pulver darstellen.

## Zink und Chlor.

*Chlorzink, Zinkbutter,* $ZnCl_2$, wird der Wismuthbutter ähnlich erhalten. — Eine weifslich-graue, halbdurchsichtige Masse von Wachs-Consistenz, sublimirt in der Glühhitze in weifsen Nadeln.

Mit Wasser bildet das Chlorzink das *wasserhaltende Chlorzink (salzsaures Zinkoxyd, Zincum muriaticum, Murias zincicus).* — Man erhält dieses durch Auflösen des Zinks in Salzsäure und Abdampfen der gesättigten Auflösung zur Trockne. — *Eigenschaften:* Eine gallertartige, beim starken Austrocknen feste, bräunliche Masse, von herb säuerlich metallischem Geschmack. Die concentrirte Lösung läfst sich, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, beim Verdampfen in octaedrische (?) Krystalle bringen; *Schindler.* Zerfliefst rasch an der Luft. Ist leicht löslich in Wasser. Löst sich auch in Weingeist und Aether. — Wurde, in Aether gelöst, als *Zinkäther,* als Arzneimittel vorgeschlagen. Neuerlich wendet Dr. *Henke* das wasserhaltende Chlorzink äufserlich und innerlich als Arzneimittel an (*Rust's* Mag. Bd. XXII. S. 373 ff.). — Nach *Schindler* existiren auch mehrere basische Verbindungen des Chlorzinks mit Zinkoxyd. Die durch Verdampfen der neutralen Auflösung erhaltene gallertartige (s. o.) ist nach ihm die erste basische Verbindung, welche in Wasser löslich ist, aber durch Gallustinktur *weifs* gefällt wird. Die übrigen basischen werden durch Digestion mit mehr Zinkoxyd oder starkes Verdünnen der ersten basischen erhalten. Es sind theils krystallinische, theils zarte lockere weifse Pulver, kaum löslich oder unlöslich in Wasser.

## Zink und Schwefel.

*Schwefelzink,* $ZnS$, findet sich natürlich als *Blende.* — Bildet sich etwas schwierig beim Glühen des Schwefels mit Zink, zuweilen unter Explosion, beim Glühen des Zinks mit Zinnober, des Zinkoxyds mit Schwefel, des schwefelsauren Zinkoxyds mit Schwefel, und beim Niederschlagen eines Zinkoxydsalzes mit Hydrothiousäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall. — Die Blende krystallisirt in Rautendodecaedern und deren Abänderungen, von Diamantglanz, schwarzer, rother, gelber, grüner u. s. w. Farbe, ist zuweilen bunt angelaufen; durchsichtig bis undurchsichtig, von 4,07 spec. Gewicht. — Das künstliche auf trockenem Wege dargestellte Schwefelzink ist eine gelbe oder braune, lose zusammenhängende Masse, sehr strengflüssig. Der Niederschlag, den man bei Zerlegung eines Zinkoxydsalzes mit Hydrothionsäure auf nassem Wege erhält, ist ein weifses Pulver; *Schindler* erhielt auch bei langsamer Einwirkung gelbliche geschobene Tafeln. — Der auf nassem Wege erhaltene Niederschlag ist Schwefelzink mit Wasser, scharf (bei 80° R.) getrocknet enthält er noch ½ At., bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, nach *Schindler,* 1 At. Wasser, und wäre also Schwefelzink*hydrat.* Durch Glühen wird es unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure schwach gelblich, ohne seine Form zu ändern. Löst sich in kalter Salzsäure auf, unter Entwicklung von Hydrothionsäure. — Nicht officinell.

## Schwefelsaures Kinkoxyd (Zincum sulphuricum).

Formel: $ZnO, SO_3, H_2O + 6\,aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Zinkoxyd | = | 503,23 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 1 At. wasserfreier Zinkvitriol | = | 1004,40 |
| 1 At. Halhydratwasser | = | 112,48 |
| 6 At. Krystallwasser | = | 674,88 |
| 1 At. krystallisirter Zinkvitriol | = | 1791,76 |

*Synonyme.* Weifser Vitriol, weifser Galitzenstein, Kupferrauch (Sulphas Zinci seu zincicus cum aqua, Vitriolum album, Gilla Theophrasti).

Der Zinkvitriol war schon im 14ten Jahrhundert bekannt. *Brandt* entdeckte aber 1735 zuerst die Bestandtheile. — Er findet sich natürlich, aus zinkhaltigen Erzen ausgewittert.

§. 768. Man bereitet das schwefelsaure Zinkoxyd im Grofsen durch Rösten der schwefelzinkhaltigen Erze, Auslaugen der verwitterten Masse und Krystallisiren der Lauge. Das krystallisirte Salz wird nochmals in seinem Krystallisationswasser geschmolzen, die Unreinigkeiten abgeschöpft, ausgegossen und bis zum Erkalten umgerührt, dann noch feucht in hölzerne Kästen eingedrückt.

Im Kleinen erhält man das *reine* schwefelsaure Zinkoxyd durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der klar filtrirten gesättigten Auflösung zur Krystallisation. Verdünnte Schwefelsäure greift das Zink schon in der Kälte rasch an unter Wasserstoffgasentwickelung (S. 484) und zwar nach *de la Rive* das käufliche eisenhaltige viel energischer als chemisch reines (Magaz. f. Pharm. Bd. 32. S. 303). Enthält das Zink Kupfer und Kadmium, so digerire man die gesättigte Auflösung noch eine Zeitlang mit metallischem Zink, wodurch sie gefällt werden (S. 485). Auf gleiche Weise läfst sich der käufliche weifse Vitriol mit metallischem Zink bis auf den Eisen- und Mangangehalt reinigen. Um das Eisen zu entfernen wird die Lösung des Zinkvitriols mit Galläpfelaufgufs versetzt, die schwarze Flüssigkeit mit etwas Eiweifs geschlagen und zum Sieden erhitzt, dann filtrirt und zum Krystallisiren verdampft; *Dulk, Welker.* Oder man kocht das schwefelsaure Zinkoxyd, nachdem das Eisen durch Einleiten von Chlor oder durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt ist, eine Zeitlang mit *Zinkoxyd* und prüft von Zeit zu Zeit eine Probe der filtrirten Flüssigkeit mit den S. 484 angezeigten Reagentien, filtrirt sie sogleich, wenn sie rein ist, und bringt sie zum Krystallisiren. (Zu lange darf die Digestion mit metallischem Zink und Zinkoxyd nicht fortgesetzt werden, sonst entsteht unkrystallisirbares basisches Salz, das die Krystallisation des neutralen hindert, oder bei längerem Digeriren *schwerlösliches basisches.* Oder man glühe das trockene Salz mit etwas (ungefähr $1/_{12}$) salpetersaurem Zinkoxyd, koche die trübe wässerige Lösung kurze Zeit und krystallisire das Filtrat. Nach *Hermann* reinigt man den Zinkvitriol, indem der Lösung etwas Schwefelsäure zugesetzt und durch dieselbe so lange Hydrothionsäure strömen gelassen wird, als noch Färbung und Niederschlag entsteht und bis die Hydrothionsäure stark vorherrscht. Dann wird filtrirt und die Lösung mit unterchlorigsaurem Natron (S. 387) versetzt und digerirt, bis alles Eisen- und Manganoxyd ausgeschieden ist, was Reagentien zu erkennen geben (doch darf man auch nicht zu viel unterchlorigsaures Natron zusetzen, sonst schlägt sich Zinkoxyd mit nieder). Man filtrirt aufs Neue, neutralisirt mit Schwefelsäure, wenn die Lösung basisch ist, was Gallustinktur zu erkennen gibt, und dampft zum Krystallisationspunkt ab, was so oft wiederholt wird, als sich reine Krystalle bilden; die nicht krystallisirbare Mutterlauge wird weggeschüttet (*Schweigger's* Journal n. R. Bd. 16. S. 249 und Magaz. f. Pharm. Bd. 16. S. 350). *Greve* setzt der durch Hydrothionsäure gereinigten Zinkvitriollösung kohlensaures Natron zu, bis sich etwas Zinkoxyd ausscheidet, und leitet dann Chlorgas zu, filtrirt und verfährt wie vorher. — *Veltmann* versetzt die mit Hydrothionsäure gereinigte Lösung mit wässerigem Chlor und digerirt mit Zinkoxyd.

*Erklärung.* Die Schwefelzinkerze werden durch Rösten und Verwittern in schwefelsaures Zinkoxyd umgewandelt, indem sie den Sauerstoff

aus der Luft anziehen, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure, das Zink in Zinkoxyd übergeht, welche Verbindung durch Wasser gelöst wird. — Die Bildung des schwefelsauren Zinkoxyds mit wässeriger Schwefelsäure und Zink ist S. 206 erklärt. — Die Reinigung des Vitriols mit Zink gründet sich auf dessen grofse Affinität zum Sauerstoff und des Oxyds zu den Säuren. Es werden daher fast alle schwere Metalle durch metallisches Zink metallisch, durch Oxyd als Metalloxyde gefällt. — Gallusaufgufs entfernt (unter Luftzutritt) in Verbindung mit Eiweifs, welches zugleich die meisten organischen Stoffe mit coagulirt, das Eisen. — Beim Glühen des eisenhaltigen Zinkvitriols mit salpetersauren Salzen wird das Eisenoxydul durch den Sauerstoff der Salpetersäure in Oxyd verwandelt, die Schwefelsäure verbindet sich mit den Basen der zerlegten salpetersauren Salze, und das Eisenoxyd ist ausgeschieden. Beim Behandeln der angesäuerten Zinkvitriollösung mit Hydrothionsäure werden mehrere fremde Metalle, Kadmium, Arsen, Blei, Kupfer ausgeschieden; Zinkoxyd wird aber nicht gefällt (Seite 487), deshalb die Flüssigkeit sauer seyn mufs. Unterchlorigsaures Natron oder Chlor oxydiren Eisen und Mangan vollständig, und beide Metalloxyde scheiden sich nach den angezeigten Manipulationen ab, das Krystallisiren der gereinigten Lösung ist im ersteren Fall nöthig, um Gyps und kleine Antheile von Nickel- und Kobalt-Oxyd (die in der Mutterlauge enthalten seyn können) zu trennen.

§. 769. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Zinkoxyds sind: Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen, geraden rhombischen Säulen, mit 4 Flächen zugespitzt, und in unregelmäfsig sechs- und acht-seitigen Säulen. Das specifische Gewicht ist 1,912. Schmeckt zusammenziehend, unangenehm metallisch. — Die Krystalle verwittern langsam an trockener warmer Luft und zerfallen zu Pulver, welches 1 Atom Halhydratwasser enthält. In gelinder Hitze schmelzen sie in ihrem Krystallisationswasser; die Flüssigkeit erstarrt beim schnellen Erkalten zu einer körnig krystallinischen weifsen Masse, dem Hutzucker ähnlich. In dieser Form kommt der käufliche weifse Vitriol im Handel vor. Verdampft man eine Zinkvitriollösung bei 30—40° R., so schiefsen Krystalle an, die 5 At. Wasser enthalten. Beim anhaltenden Erhitzen läfst es alles Wasser fahren und es bleibt eine weifse Salzmasse, *calcinirter weifser Vitriol*, zurück. — Nach *Schindler* läfst sich nicht alles Wasser ohne Zerlegung durch Erhitzen entfernen. Das möglichst entwässerte einfach saure Salz enthält noch 1 At. Wasser. — Beim weitern Erhitzen entweicht auch Schwefelsäure, und in starker Glühhitze wird er gänzlich zerlegt, die Schwefelsäure entweicht, zum Theil in Sauerstoff und schweflige Säure zersetzt, und Zinkoxyd bleibt. — Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd löst sich in 2,28 kaltem und weniger als seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Aus dem bisher über das Zink Angeführten läfst sich die Reinheit des Zinkvitriols leicht erkennen. Er wird mit den S. 484 angeführten Reagentien geprüft, und mufs die S. 487 beschriebenen Eigenschaften der Zinkoxydsalze besitzen. — Der käufliche ist nie rein, er enthält Eisen, Kupfer, Arsen u. s. w. Bittersalz entdeckt man unter Andern durch Aetzkali im Ueberschufs, welches den entstandenen Niederschlag wieder vollständig auflösen mufs. Magnesia bleibt zurück.

*Medicinische Anwendung.* Der Zinkvitriol wird meistens äufserlich, als Augenmittel u. s. w. in Lösungen und Salben angewendet; der reine auch innerlich; er wirkt leicht brechenerregend; darf nicht mit Substanzen

vermischt werden, welche die schwefelsauren Salze (S. 274) und die Zinkoxydsalze (S. 487) zerlegen.

Von *basisch schwefelsaurem Zinkoxyd* existiren ebenfalls mehrere Verbindungsstufen. *Halb schwefelsaures Zinkoxyd*, $2ZnO, SO_3$, erhält man nach *Schindler*, indem gleiche At. einfachsaures Salz in einer concentrirten Lösung und Zinkoxydhydrat digerirt werden; auch durch Digestion einer concentrirten Zinkvitriollösung mit Metall oder Oxyd. Ein unkrystallisirbares, in Wasser lösliches Salz, das durch Gallustinktur *weifs* gefällt wird. Sowohl durch starkes Kochen als Verdünnen mit Wasser wird es zerlegt, ebenso beim langsamen Verdunsten. Es bildet sich *4fach basisch schwefelsaures Zinkoxyd* mit 10 At. Wasser, $4ZnO, SO_3 + 10aq.$, in langen biegsamen durchsichtigen Nadeln. Beim Kochen von Zinkoxyd oder Metall mit dem löslichen Salz schiefst beim Erkalten auch 4fach basisches Salz, aber mit 2 At. Wasser, in glänzenden sechsseitigen Blättchen an. — *3fach basisch schwefelsaures Zinkoxyd*, $3ZnO, SO_3$. Durch unvollständige Fällung mit kaustischem Alkali. Weifses, sehr lockeres Pulver. — *8fach basisch schwefelsaures Zinkoxyd*, $8ZnO, SO_3 + 2aq.$, erhält man nach *demselben* beim Verdünnen des halb schwefelsauren Salzes mit Wasser oder partieller Zerlegung einer Zinkvitriollösung mit Aetzammoniak. Ein weifses, voluminöses Pulver. Diese letzteren basischen Verbindungen sind kaum- oder unlöslich in kaltem, auch wenig löslich in heifsem Wasser, und fallen daraus beim Erkalten in zum Theil Krystallen oder talkartigglänzenden Blättchen heraus. — *Berzelius* schlägt das dreifach basische pulverförmige Salz wegen seiner zarten Beschaffenheit als äufserliches Mittel vor.

Von den Verbindungen des *Zinks* mit *Phosphor* und *Arsen* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Zink und Kohlenstoff.*

### *Basisch kohlensaures Zinkoxyd (Zincum carbonicum).*

Formel: $3(ZnO, aq.) + 2(ZnO, CO_2)$.

| | |
|---|---|
| 5 At. Zinkoxyd | = 2516,15 |
| 2 At. Kohlensäure | = 829,31 |
| 3 At. Wasser | = 337,44 |
| 1 At. basisch kohlensaures Zinkoxyd | = 3682,90 |

*Synonyme.* Neutrales kohlensaures Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, Zinkcarbonat, künstlicher Galmei (Carbonas zincicus).

Das neutrale findet sich natürlich als Zinkspath (Galmei), das basische als Zinkblüthe.

§. 770. Das officinelle basisch kohlensaure Zinkoxyd erhält man rein, wenn reines krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd (die verschiedenen Darstellungsarten s. S. 489) in wenigstens 20 Theilen Wasser gelöst, und der Lösung auf einmal unter beständigem Umrühren eine Lösung von eben so viel krystallisirtem einfach kohlensaurem Natron oder besser kohlensaurem Ammoniak in 10 Theilen Wasser, zugesetzt wird. Den anfangs gallertartigen Niederschlag läfst man unter Umrühren ablagern, bis er sich in ein lockeres weifses Pulver umgewandelt hat. Dann süfst man ihn kalt aus, bis er nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Man kann auch der Auflösung des schwefelsauren Zinkoxyds (auf 10 Theile Salz 1 Theil) Salmiak und alsdann kohlensaures Natron zusetzen, bis man eine Ammoniakentwickelung bemerkt, und wie an-

gegeben verfahren. Sehr rein erhält man es durch Fällung von salpetersaurem Zinkoxyd (S. 487) mit kohlensaurem Ammoniak. Wird zu wenig Wasser genommen, so bildet sich ein schwerlösliches basisches schwefelsaures und bei Anwendung eines Ueberschusses des Fällungsmittels ein schwerlösliches Doppel-Salz. Fällt man heifs, so können die Lösungen etwas concentrirter seyn. Die Lösung des kohlensauren Natrons bringt man zum Kochen, giefst die erwärmte Zinkauflösung in einem feinen Strahl unter Umrühren zu, und wäscht sogleich gut aus. Ein kleiner Ueberschufs an kohlensaurem Natron ist hier gut. Der Niederschlag wird in gelinder Wärme getrocknet.

§. 771. Die *Eigenschaften* beider Arten kohlensauren Zinkoxyds sind: Der Zinkspath, $ZnO, CO_2$, krystallisirt in weifsen, graulichen u. s. w. Rhomboedern und deren Abänderungen. — Die Zinkblüthe ist eine weifse, zerreibliche, erdige Masse. Das künstliche basische wasserhaltende Salz ist ein zartes, weifses, ziemlich lockeres, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser. — Läfst in der Glühhitze die Säure fahren. — Nach *Schindler* existiren noch andere basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Kohlensäure.

*Prüfung.* Es mufs sich leicht unter Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure auflösen, sonst sich wie reines Zinkoxyd (S. 486) verhalten.

*Anwendung.* Wie das Zinkoxyd. Das *Zincum oxydatum album* der preufsischen Pharmacopöe (von 1811) ist das ebenbeschriebene Salz.

Ueber die natürlich vorkommende Verbindung des *Zinkoxyds* mit *Kieselerde*, als *Zinkglas*, *Galmei* zum Theil, s. Bd. 2.

## X. *Kadmium.* Symb. Cd.

Atomgew. = 696,77.

*Synonyme.* Klaprothium, Melinum.

Dieses Metall wurde 1817 von *Hermann* und *Stromeyer* entdeckt. — Findet sich in mehreren Zinkerzen. Bis jetzt wird es nur in sehr geringer Menge gefunden.

§. 772. Das Kadmium wird aus dem Zink, Zinkoxyd oder einem Zinkerz ausgeschieden, indem man dieselben in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und in die noch freie Säure enthaltende Auflösung Hydrothionsäure strömen läfst; es entsteht ein gelber Niederschlag, welcher ausgewaschen, in concentrirter Salzsäure aufgelöst, durch Abdampfen von der überschüssigen Säure entfernt, und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt wird; es wird etwas überschüssiges kohlensaures Ammoniak zugesetzt, um das etwa vorhandene Zink oder Kupfer wieder aufzulösen. Das ausgewaschene kohlensaure Kadmiumoxyd wird geglüht, mit geglühtem Kienrufs gemengt, und in irdenen oder gläsernen Retorten sublimirt. Das Metall geht über. — Nach *Wollaston* löst man die kadmiumhaltige Zinkverbindung in Salzsäure auf, schlägt die fremden Metalle aus der neutralen Auflösung durch metallisches Eisen

nieder, bringt die Solution in ein Platinschälchen mit einem Stückchen Zink, wo sich das Kadmium (durch Wirkung der galvanischen Kette, S. 110) an das Platin metallisch niederschlägt. Im Grofsen wird es jetzt aus kadmiumhaltigen Zinkerzen leicht erhalten, indem man das bei der Reduction der Zinkerze (S. 483) zuerst übergehende Metall, welches gröfstentheils Kadmium ist, besonders auffängt. (Der Gehalt an Kadmium gibt sich durch die braune Flamme zu erkennen, mit welcher das sich bei der Reduction verflüchtigende Metall an der Oeffnung der Destillirgefäfse brennt.) Durch nochmaliges Ueberdestilliren des Metalls, in Berührung mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz, Papier u. s. w., reinigt man es am leichtesten von beigemischten fremden Metallen. *Herapath.*

*Erklärung.* Wenn eine, überschüssige Säure enthaltende, kadmiumhaltige Zinksolution mit Hydrothionsäure in Berührung kommt, so entsteht Schwefelkadmium, welches als ein unlösliches gelbes Pulver ausgeschieden wird, das Zink wird aber nicht gefällt (s. Zinkoxydsalze S. 487). Concentrirte wässerige Säuren zerlegen das Schwefelkadmium, es wird Wasser zerlegt und Hydrothionsäure gebildet, die entweicht, und Metalloxyd, das an die Säure tritt (S. 277). Kohlensaures Ammoniak erzeugt kohlensaures Kadmiumoxyd, welches durch Glühen und Behandeln mit Kohle reducirt wird. Die Erklärung nach *Wollaston* s. o.

§. 773. Die *Eigenschaften* des Kadmiums sind: Es hat eine dem Zinn und Zink ähnliche Farbe, starken Metallglanz; krystallisirt in regelmäfsigen Octaedern, hat dichtes faseriges Gefüge; ist weich, jedoch härter als Zinn, fühlt sich zart an, läfst sich leicht mit dem Messer schneiden. Ziemlich dehnbar; beim Biegen knistert es wie Zinn. Spec. Gew. 8,6944. Schmilzt vor dem Glühen und verflüchtigt sich etwas über dem Siedepunkt des Quecksilbers in geruchlosen Dämpfen.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs die angegebenen Eigenschaften besitzen, leicht flüchtig seyn; beim Abkneipen mit einer Zange mufs es sich völlig bis auf einen scharfen Rand durchschneiden lassen, bricht es früher ab, und bildet eine unebne Kante, so ist es zinkhaltig. Es mufs sich leicht und vollständig in Salpetersäure auflösen, die Auflösung darf durch chromsaures Kali (S. 445) nicht gefällt werden. Hydrothionsäure mufs alles als reines gelbes Schwefelkadmium (S. 494) fällen (siehe auch Magaz. f. Pharmac. Bd. 5. S. 254).

## *Kadmium und Sauerstoff.*

### *Kadmiumoxyd (Oxydum Cadmii).* Formel: CdO.

| | |
|---|---|
| 1 At. Kadmium | = 696,77 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Kadmiumoxyd | = 796,77 |

§. 774. Das Kadmium verliert an der Luft nach und nach von seinem Glanze, beim Erhitzen verbrennt es leicht zu Oxyd, welches sich als ein braungelber *geruchloser* Rauch erhebt und an kalte Körper anlegt (Prüfung der Metalle auf Kadmiumgehalt mit dem Löthrohr auf Kohle oder Platin. Enthalten die Zink-

erze Kadmium, so legt sich ein braungelber Rauch an die kalte Fläche an. NB. eine *eisenhaltige* Kohle kann zu Täuschungen Anlafs geben, da sie sich auch mit gelber Asche bedeckt, auch Blei beschlägt die Kohle gelb). — In wässeriger Salz-, Schwefel- und Essigsäure löst sich das Kadmium sehr langsam unter Wasserstoffgasentwicklung auf. (Verbindet man das Metall mit Platin, Silber oder Kupfer zur Kette, so löst es sich in diesen Säuren weit schneller auf; *Döbereiner.*) Salpetersäure greift es schon in der Kälte rasch an, und verbindet sich damit zu salpetersaurem Kadmiumoxyd. — Aus den Salzen erhält man es durch Fällen mit Alkalien und Glühen.

§. 775. Die *Eigenschaften* des Kadmiumoxyds sind: Es ist ein gelbes Pulver, mit mehr oder weniger Dunkelbraun bis Schwarz gemischt. Nach *Herapath* bildet es auch purpurfarbene undurchsichtige Nadeln; geschmacklos, unlöslich in Wasser, unschmelzbar, feuerbeständig. — Mit Wasser bildet es ein weifses *Hydrat,* welches durch Fällen eines Kadmiumoxydsalzes mit reinen Alkalien erhalten wird.

§. 776. Mit Säuren bildet das Kadmiumoxyd die *Kadmiumoxydsalze.* Das Kadmium hat geringere Affinität zu den Säuren als Zink; die Kadmiumsalze sind meistens farblos, meistens in Wasser löslich, die Lösungen geben mit reinen und kohlensauren Alkalien weifse Niederschläge; diese lösen sich in reinem Ammoniak (und kohlensaurem Ammoniak nur, wenn überschüssige Säure vorhanden war) wieder auf, nicht in den fixen Alkalien, Hydrothionsäure fällt sie lebhaft gelb (Unterschied von den Zinkoxydsalzen), Kaliumeisencyanür weifs, mit einem Stich ins Gelbliche; durch Zink werden sie metallisch gefällt.

## *Kadmium und Stickstoff.*

*Salpetersaures Kadmiumoxyd,* $CdO, N_2O_5$, erhält man leicht durch Auflösen des Metalls in der Säure, welche es schnell auflöst (s. o.). — Ein in büschelförmig vereinten Nadeln krystallisirendes zerfliefsliches Salz. — Nicht officinell. Dient aber zur Darstellung anderer Kadmiumoxydsalze.

Von den Verbindungen des Kadmiums mit den Haloiden (S. 197) ist bis jetzt nichts officinell.

## *Kadmium und Schwefel.*

Der gelbe Niederschlag, welcher sich erzeugt, wenn Hydrothionsäure mit einem Kadmiumoxydsalz zusammenkommt, ist *Schwefelkadmium,* CdS. Unterscheidet sich von dem ihm ähnlichen Schwefelarsen, dafs es nicht flüchtig und in Aetzammoniak unauflöslich ist (S. 311). In der Weifsglühhitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten in glimmerartigen citronengelben Blättchen. Concentrirte Salzsäure zersetzt und löst es leicht auf, unter Entwickelung von Hydrothionsäure. — Dient zur Darstellung des Metalls (S. 492). Kann als eine feine Malerfarbe benutzt werden; gibt mit Blau vorzüglich schöne Nuancen von Grün.

### *Schwefelsaures Kadmiumoxyd (Cadmium sulphuricum).*

Formel: $CdO, SO_3 + 4 aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Cadmiumoxyd | = | 796,77 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 4 At. Wasser | = | 449,92 |
| 1 At. schwefelsaures Cadmiumoxyd | = | 1747,86 |

*Synonyme.* Sulphas cadmicus.

§. 777. Man erhält dieses Salz durch anhaltendes Kochen von möglichst fein zertheiltem Kadmium mit verdünnter Schwefelsäure. Leichter und schneller durch Auflösen des kohlensauren Kadmiumoxyds, welches man aus salpetersaurem Kadmiumoxyd erhielt, in verdünnter Schwefelsäure und Krystallisiren der neutralen Flüssigkeit.

§. 778. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Kadmiumoxyds sind: Es krystallisirt in farblosdurchsichtigen Säulen, dem Zinkvitriol ähnlich, schmeckt herb metallisch. — Verwittert schwach an der Luft. Schmilzt nicht in seinem Krystallisationswasser, aber läfst es in der Wärme leicht fahren; in starker Hitze wird das trockne Salz zum Theil zerlegt.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Man versetze etwas Kadmiumsalzlösung mit überschüssiger Schwefelsäure, fälle alles mit Hydrothionsäure, der gelbe Niederschlag mufs sich als Schwefelkadmium (s. o.) verhalten; hinterläfst die filtrirte Flüssigkeit beim Verdampfen noch ein Salz, so ist es verfälscht. Entsteht aber kein gelber Niederschlag mit Hydrothionsäure, so ist es wahrscheinlich Zinkvitriol, was sich leicht erkennen läfst.

*Medicinische Anwendung.* In neuern Zeiten hat man angefangen, das schwefelsaure Kadmiumoxyd als Augenmittel zu gebrauchen.

Es existiren auch *basische* Verbindungen des Kadmiumoxyds mit Schwefelsäure, die den analogen Zinkoxydverbindungen ähnlich sind. — Nicht officinell. — Eben so wenig eine Verbindung von

*Kadmium* mit *Phosphor* und *Arsen.*

### *Kadmium und Kohlenstoff.*

*Kohlensaures Kadmiumoxyd,* $CdO, CO_2$, erhält man durch Niederschlagen eines löslichen Kadmiumoxyds mit einfach kohlensaurem Kali oder Natron. — Weifses, in Wasser unlösliches Pulver; durch Hitze zerlegbar. — Nicht officinell. Dient aber zur Darstellung von schwefelsauren und andern Kadmiumoxydsalzen.

## *XI. Zinn (Stannum).* Symb. Sn.

Atomgew. = 735,29.

*Synonyme.* Jupiter.

Das Zinn ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen. — Es kommt meistens als Oxyd, Zinnstein, ferner mit Schwefel und Kupfer verbunden als Zinnkies vor.

§. 779. Das Zinn erhält man im Grofsen aus dem Zinn-

stein; derselbe wird gepocht, geröstet und geschlämmt, mit Kohlen oder Flammfeuer in Schacht- oder Flamm-Oefen reducirt, und durch nochmaliges Schmelzen, zum Theil mit Zuschlag von reichhaltigen Schlacken, gereinigt. — Im Kleinen erhält man reines Zinn, wenn zerkleinertes Zinn mit wässeriger Salpetersäure oxydirt, und das wohl ausgewaschene Oxyd mit Kohle oder Weinstein reducirt wird.

§. 780. Die *Eigenschaften* des Zinns sind: Es ist silberweifs, stark glänzend; krystallisirt beim langsamen Erkalten und Abgiefsen des noch flussigen Theils in geschobenen (nach *Breithaupt* in sechsseitigen) Säulen; ist weich, doch härter als Blei, läfst sich leicht mit dem Messer schneiden, knirscht beim Biegen stark (Geschrei des Zinns); hat hakigen Bruch; ist klingend. Läfst sich zu sehr dünnen Platten ausdehnen (Zinnfolie, Stanniol, falsches Blattsilber. Letzteres ist auch öfter eine Legirung von Zinn und Zink), aber nicht zu feinem Draht ziehen. Specifisches Gewicht 7,291 bis 7,299. Beim Erhitzen bis 160° R. wird es so spröde, dafs es sich pulvern läfst (S. 132); leicht schmelzbar, schmilzt schon bei 184° (nach *Schwartz* bei 176°) R. Ist nur in sehr starker Weifsglühhitze flüchtig.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Die einfachste Prüfung ist die, dafs man das Zinn bei einer möglichst niedern Temperatur schmilzt und in ein passendes Gefäfs ausgiefst; ist das Zinn vollkommen rein, so ist seine Oberfläche glatt, glänzend, ohne die *mindesten Zeichen von Krystallisation*; bemerkt man hier und da stellenweise sternförmige oder astähnliche Krystallisation, so enthält es fremde Metalle. Selten kommt das Zinn im Handel rein vor, häufig ist es mit Blei, Kupfer, Wismuth u. s. w. legirt; das meiste enthält auch etwas Eisen; das reinste ist das ostindische und das englische Körnerzinn. Die rein silberweifse Farbe ist schon ein gutes Kennzeichen, sticht es ins Graue oder Blaue, so ist es nicht rein. Beim Biegen mufs es einen starken einzelnen Laut geben, nicht schwach und schnell sich wiederholend knistern. Es mufs sich in Salzsäure ohne Rückstand auflösen, meistens bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches die fremden Metalle gröfstentheils enthält. Man prüft das Zinn, indem es mit gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, digerirt und vollkommen oxydirt wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, sie enthält die fremden Metalle. Versetzt man das Filtrat mit 3—4 Theilen Wasser und es entsteht ein weisser, beim Erhitzen gelb werdender Niederschlag (S. 480), so enthält es Wismuth. Wird etwas von der verdünnten klaren Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali oder Natron versetzt, und es entsteht ein weifser Niederschlag, so ist es bleihaltig; färbt sich die Flüssigkeit durch überschussiges Ammoniak blau, so ist es kupferhaltig; bringt kohlensaures Kali in derselben einen weifsen, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdenden Niederschlag hervor, so enthält es Zink. Oder man löst es in Salzsäure auf, enthält es Arsen, so setzt es braune Flocken ab, und das Gas, was sich entwickelt, enthält Arsenwasserstoffgas, welches in Sublimatlösung geleitet einen Niederschlag hervorbringt, oder durch eine glühende Glasröhre geleitet, Arsen als schwarzen, sublimirbaren Ring absetzt. Die Auflösung in Königswasser mufs mit Kaliumeisencyanür einen *weifsen* Niederschlag geben, ist er blau, so enthält es Eisen, ist er braun, Kupfer. — Auch prüft man das Zinn auf Arsen durch Verpuffen mit Salpeter, Auflösen der Masse in Salpetersäure und Zusatz von Silbersolution zu der reinen oder mit Kali neutralisirten Flüs-

sigkeit. Entsteht ein braunrother Niederschlag, so ist es arsenhaltig. Der Niederschlag mufs aber, um Gewifsheit zu erhalten, am besten mit Kohle und Kali durch Glühen reducirt werden.

*Medicinische Anwendung.* Das Zinn wird als feine Zinnfeile in Latwergenform (besser als Bolus) innerlich gegeben. Anstatt der Feile möchte das Zinnpulver (S. 132) anzuwenden seyn.

## *Zinn und Sauerstoff.*

§. 781. Das Zinn bildet mit Sauerstoff drei Oxydationsstufen: *Zinnoxydul, Zinnsesquioxydul (gelbes Zinnoxyd)* und *Zinnoxyd (weifses Zinnoxyd, Zinnsäure).*

*Zinnoxydul (Oxydum stannosum).* Formel: SnO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Zinn | = | 735,29 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Zinnoxydul | = | 835,29 |

§. 782. Das Zinnoxydul erhält man, wenn Zinn in wässeriger Salzsäure aufgelöst wird; unter Wasserstoffgasentwicklung löst sich das Metall, langsam in der Kälte, schneller in der Wärme, zu Zinnchlorür auf. Alkalien fällen daraus ein weifses Hydrat, *Zinnoxydulhydrat,* welches bei abgehaltener Luft mit Wasser anhaltend gekocht oder für sich erhitzt reines Zinnoxydul hinterläfst. Man erhält gleichfalls reines Zinnoxydul durch gelindes Glühen von kleesaurem Zinnoxydul in verschlossenen Gefäfsen, so lange sich noch Gas entwickelt. Reine fixe wässerige Alkalien oxydiren das Zinn ebenfalls und lösen es auf. — Die *Eigenschaften* des Zinnoxyduls sind: Es ist in Masse schwarz, zerrieben ein graues, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver von 66,6 spec. Gewicht. — Durch Kohle und kohlenhaltige Körper wird es in der Glühhitze reducirt. — Mit Zinn bildet es die *Zinnoxydulsalze.* Diese sind meistens farblos, zum Theil gelb; theils unlöslich, theils löslich in Wasser, und krystallisirbar. Die löslichen schmecken widerlich metallisch; die neutralen werden durch viel Wasser zum Theil in lösliche saure und unlösliche basische zerlegt. Reine und kohlensaure, bernsteinsaure und benzoesaure Alkalien, so wie Kaliumeisencyanür fällen sie weifs, der Niederschlag durch Alkalien ist in überschüssigem reinem Kali und Natron wieder auflöslich, aber unauflöslich in Ammoniak. Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle fällen sie dunkelrothbraun, Gallustinktur gelb; Iodkalium fällt sie weifs käsigt, mit einem Stich ins Gelbliche, der bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit bald zinnoberroth wird. Zink schlägt sie metallisch nieder, und Goldauflösung gibt damit einen braunen, violetten oder purpurfarbenen Niederschlag. — An der Luft ziehen die Zinnoxydulsalze, besonders in ihrem gelösten Zustande, leicht Sauerstoff

an, desoxydiren manche Oxydsalze, Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Gold-Oxydsalze, partiell oder ganz und wandeln sich in Zinnoxydsalze um.

*Zinnsesquioxydul, Zinnsesquioxyd, anderthalb Zinnoxyd*, $Sn_2\ O_3$, entsprechend dem Eisenoxyd, erhält man, wenn frischgefälltes Eisenoxydhydrat mit einer Auflösung von Zinnchlorür digerirt wird; das Zinnsesquioxydul schlägt sich nieder (über den Vorgang s. S. 63). — Frisch gefällt ist es weifs, mit einem Stich ins Gelbliche, schleimig; nach dem Trocknen gelb durchscheinend; enthält Hydratwasser; löst sich in Ammoniak (was das Oxydul nicht thut), auch in concentrirter Salzsäure; die Auflösung fällt aus Goldchlorid Goldpurpur.

*Zinnoxyd* (*Oxydum stannicum*). Formel: $Sn\ O_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Zinn | = | 735,29 |
| 2 At. Sauerstoff | = | 200,00 |
| 1 At. Zinnoxyd | = | 935,29 |

*Synonyme.* Weifses Zinnoxyd, Zinnsäure (Acidum stannicum, Stannum oxydatum).

§. 783. Das Zinnoxyd findet sich natürlich als Zinnstein, bildet sich, wenn Zinn an der Luft bis zum Verbrennen erhitzt wird (Zinnblumen). Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Zinn nur langsam unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit mit einem grauen Häutchen, wird es bis zum Schmelzen an der Luft erhitzt, so verwandelt es sich nach und nach in ein graues Pulver, *Zinnasche* (*Cinis Stanni*), welche noch in Apotheken aufbewahrt wird. Diese ist ein Gemenge von Zinnoxyd und metallischem Zinn, durch längeres Erhitzen geht sie in reines Oxyd über. Beim Verpuffen des Zinns mit Salpeter erzeugt sich Zinnoxyd. Salpetersaures Kupferoxyd verpufft, in Zinnfolie gewickelt, schon durch blofsen Druck oder Schlag heftig. Zinnoxydul, das Hydrat und dessen Salze verwandeln sich an der Luft u. s. w. (ersteres beim Erhitzen unter Verglimmen) in Zinnoxyd und Zinnoxydsalze (s. o.). Wässerige Salpetersäure verwandelt das Zinn unter heftiger Einwirkung und Erzeugung von salpetersaurem Ammoniak in *Zinnoxydhydrat*. Kann durch Alkalien aus wässerigem Zinnchlorid als ein weifses Hydrat gefällt werden. Dieses, wohl ausgewaschen und geglüht, ist Zinnoxyd. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Das natürliche krystallisirt in quadratischen Octaedern und deren Abänderungen, braun von Farbe, mit mehreren Nuancen ins Schwarze, Graue, Weifse, Gelbe; von 6 bis 7 spec. Gewicht. Das künstliche ist ein weifses oder (bei Eisengehalt) gelbliches Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird. Geschmacklos, unlöslich in Wasser, Lakmus nicht röthend. — Wird durch Kohle u. s. w. in der Weifsglühhitze reducirt. — Das Hydrat ist bald eine durchscheinende weifse, leicht zerreibliche Masse, bald ein weifses seidenglänzendes Pulver; röthet Lakmus. — Mit Säuren bildet das Zinnoxyd die *Zinnoxydsalze*. Das natürlich vorkom-

mende, das künstliche geglühte Oxyd und das durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Hydrat (Para-Zinnoxyd) verbinden sich nicht oder schwierig mit Säuren. Das aus Zinnchlorid erhaltene Hydrat löst sich dagegen leicht in Säuren auf. Durch Behandeln des löslichen Oxyds mit Salpetersäure wird es in unlösliches verwandelt, dasselbe geschieht, wenn es eine Zeit lang mit Wasser gekocht wird, so wie umgekehrt das unlösliche durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure zum Theil und durch Glühen mit Alkalien ganz in lösliches umgewandelt werden kann. Beide Zinnoxyde bilden zwei Reihen von Verbindungen; chemisch sind sie verschieden durch einen ungleichen Gehalt an Hydratwasser (*Graham*). Die Zinnoxydsalze erhält man ferner durch Aussetzen der wässerigen Zinnoxydulsalze an die Luft, oder durch Behandeln derselben mit Salpetersäure, wobei sich basische Salze bilden (s. S. 196). Herrscht bei der Behandlung der Zinnoxydulsalze mit Salpetersäure diese stark vor, so wird zugleich unlösliches Oxyd erzeugt (s. o.). Die löslichen Zinnoxydsalze sind farblos, sie schmecken schärfer als die Oxydulsalze, sind schwierig krystallisirbar, werden durch reine, kohlensaure und bernsteinsaure Alkalien weifs, durch Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle schmutziggelb gefällt, der Niederschlag ist in hydrothionsaurem Ammoniak auflöslich. Die übrigen Niederschläge sind auch in überschüssigen Alkalien auflöslich. Zink schlägt das Zinnoxyd aus seinen sauren Auflösungen als ein weifses gelatinöses Oxydhydrat nieder. Goldauflösung wirkt nicht auf die Zinnoxydsalze.

Das Zinnoxyd (die *Zinnsäure*) verbindet sich auch mit den Alkalien zu *zinnsauren Salzen*, diese sind meistens in Wasser unlöslich; die basischen zum Theil löslich; sie werden durch die meisten Säuren zerlegt. (Die Einwirkung der Alkalien auf das Para-Zinnoxyd in der Glühhitze siehe oben.)

Zinnoxyd bildet mit Bleioxyd und Glasmasse *Email, Schmelz*; die Zinnasche wird auch zum Poliren von Metall u. s. w. benutzt.

## *Zinn und Stickstoff.*

*Salpetersaures Zinnoxydul*, $SnO, N_2O_5$. — Die sehr verdünnte Salpetersäure verwandelt das Zinn in der Kälte langsam in salpetersaures Zinnoxydul, ohne Gasentwicklung, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak; diese Verbindung ist leicht zerlegbar. — Dient als Beitze (s. u.).

*Salpetersaures Zinnoxyd*, $SnO_2, 2N_2O_5$. — Mäfsig concentrirte Säure greift das Zinn schon in der Kälte heftig an, und verwandelt es in Oxyd (S. 498. — Möglichst entwässerte oder rauchende Salpetersäure greift das Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; Zusatz von wenig Wasser bewirkt aber eine sehr heftige Einwirkung.) Das erzeugte (Para-) Oxydhydrat ist zinnsaures Ammoniak, ist unauflöslich in der Säure, nimmt aber etwas davon auf; eben so verhält es sich gegen andere Säuren. Dagegen löst sich das durch Fällen mit Alkalien aus Zinnchlorid erhaltene Oxydhydrat in Salpetersäure leicht auf, die Verbindung ist aber sehr lose. — Die Salpetersäure dient zur Reinigung und Prüfung des Zinns (s. S. 496).

## *Zinn und Chlor.*

Mit Chlor vereinigt sich das Zinn in 2 Verhältnissen zu *Zinnchlorür* und *Zinnchlorid.*

Das *Zinnchlorür, einfach Chlorzinn,* $SnCl_2$, ist eine feste, graue, durchscheinende Masse, vor dem Glühen schmelzend. — Wird durch starke Hitze theilweise verflüchtigt und zerlegt. Verbindet sich mit Wasser zu *wasserhaltigem Zinnchlorür* (Zinnsalz). — Das wasserhaltige Zinnchlorür erhält man durch Auflösen des Zinns in Salzsäure in der Wärme (*Bérard* füllt Flaschen mit gekörntem Zinn, übergiefst es mit Salzsäure, die nach einiger Zeit in eine andere mit Zinn angefüllte Flasche abgegossen wird, das Zinn oxydirt sich jetzt schnell unter Wärmeentwicklung. Man giefst nach einiger Zeit wieder Säure auf, welche das gebildete Oxydul schnell auflöst, und durch abwechselndes Auf- und Ab-Giefsen der Säure aus 2 oder mehreren Flaschen sättigt sich diese schnell, und die Auflösung braucht zum Krystallisiren nur in Berührung mit metallischem Zinn wenig verdampft zu werden. — Magaz. f. Pharm. Bd. 26. S. 303. — Man löst es zweckmäfsig in einem *blanken* kupfernen Kessel auf. So lange metallisches Zinn vorhanden ist, wird das Kupfer nicht angegriffen. Aus der gesättigten und filtrirten Flüssigkeit schiefst das Chlorür beim Abdampfen und Abkühlen in weifsen rhombischen Säulen und Nadeln an. Dieses hat einen herben, unangenehm metallischen Geschmack, ist im trockenen Zustande ziemlich luftbeständig. Löst sich bei vorwaltender Säure leicht in Wasser, die völlig neutrale Verbindung wird durch Wasser partiell in saure lösliche und basische unlösliche zerlegt (S. 497); die Lösung zieht schnell aus der Luft Sauerstoff an, und wandelt sich, wenn nicht viele Säure vorwaltet, unter Abscheidung von basischem Salz, in Zinnchlorid um. Eben so entzieht die Lösung vielen Oxyden einen Theil oder allen Sauerstoff, und wandelt sich in genannte Verbindung um. — Neuerlich wird das Zinnchlorür äufserlich als Reiz- und Aetzmittel, so wie innerlich, in Salznaphtha gelöst, gegen Epilepsie, Veitstanz u. s. w. empfohlen. Dient in der Färberei als Beitze, zu Lackfarben u. s. w. Ist ein *Reagens* auf *Goldoxyd,* welches es aus seiner Auflösung *purpurfarben, braun* oder *violett* fällt, und auf *Sublimat,* den es *grauschwarz* fällt.

*Zinnchlorid, doppelt Chlorzinn,* $SnCl_4$, *Libav's rauchender Geist* (*Spiritus fumans Libavii*) bildet sich beim Verbrennen des Zinns in Chlorgas, worin es bei gewöhnlicher Temperatur mit rothem Licht verbrennt. Wird erhalten ähnlich wie das Spiefsglanzöl, oder durch Erhitzen des wasserhaltigen Zinnchlorids mit Vitriolöl in einem Destillirapparate. Die Vorlage mufs sehr kalt gehalten werden. — *Eigenschaften.* Eine wasserhelle, tropfbare Flüssigkeit von 2,25 spec. Gewicht; ist sehr flüchtig, siedet bei 96° R., riecht stechend erstickend, wirkt ätzend, dampft stark an der Luft. — Mit Wasser bildet es *wässeriges Zinnchlorid.* Ein Theil mit ⅓ Wasser vermischt, wird fest, butterartig, in gelinder Wärme schmelzend, *Zinnbutter* (*Butyrum Stanni*), bei mehr Wasser wird die Verbindung wieder flüssig. Letztere wird auch erhalten beim Auflösen des Zinns in Königswasser, am besten, wenn in eine concentrirte Auflösung des Zinnchlorürs so lange Chlor geleitet wird, als sie noch aufnimmt. — Krystallisirt schwierig beim Verdunsten in kleinen Krystallen. Mit Goldauflösung bildet es keinen Niederschlag. — Die übrigen Eigenschaften s. a. a. O. Zinnoxydsalze. — Nicht officinell. — Beide Chlorverbindungen dienen in der Färberei als wichtige Beitze, häufig mit salpetersaurem Zinnoxydul, Salpeter, Kochsalz und Salmiak vermischt (*Zinncomposition*).

Ueber das von *Davy* und *H. Rose* dargestellte *Zinnchlorid-Ammoniak* siehe *Poggendorffs* Annalen Bd. 16. S. 63.

Von den Verbindungen des *Zinns* mit *Brom* und *Iod* ist nichts officinell.

## *Zinn und Schwefel.*

Das Zinn verbindet sich auch in 3 Verhältnissen mit Schwefel. Es bildet damit *Zinnsulfür, Zinnsulfid* und *Zinnpersulfid.*

Wird Zinn mit Schwefel erhitzt, so vereinigen sich beide oft unter Feuerentwicklung zu *Zinnsulfür*, Sn S, *Zinnsulfuret, Berz., einfach Schwefelzinn* (*Stannum sulphuratum, Sulphuretum Stanni*). — Eine bleigraue, strahlig krystallinische, spröde Masse von blätterigem Bruch, und 5,267 spec. Gewicht. Wenn ein Zinnoxydulsalz mit Hydrothiousäure gefällt wird, so erhält man einen dunkel rothbraunen Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarz wird. Dieser ist ebenfalls einfach Schwefelzinn.

*Zinnsulfid*, $Sn_2 S_3$, *Zinnsesquisulfuret, Berz.*, erhält man nach *Berzelius*, wenn einfach Schwefelzinn mit $\frac{1}{3}$ Schwefel nach und nach bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. — Eine dunkelgraugelbe, metallglänzende Masse.

*Zinnpersulfid*, $Sn S_2$, *Zinnbisulfuret, Berz., doppelt Schwefelzinn, Musivgold* (*Stannum bisulphuratum, Bisulphuretum Stanni, Aurum mosaicum vel musivum*) wird auf vielfache Art erhalten, wenn überschüssiger Schwefel mit Zinn, Zinnoxyd, Chlorzinn u. s. w. erhitzt wird. Gemenge der Art sind: 1) Gleiche Theile Zinnfeile, Schwefel und Salmiak; 2) 12 Theile Zinn und 6 Theile Quecksilber werden amalgamirt und mit 7 Theilen Schwefel und 6 Theilen Salmiak gemengt; 3) 2 Theile Zinnoxydul und 1 Theil Schwefel; 4) 10 Theile einfach Schwefelzinn, 5 Theile Schwefel und 4 Theile Salmiak Eins von diesen Gemengen wird in einem Sublimirkolben, verschlossenen Tiegel u. s. w. einige Stunden gelinde, zuletzt etwas stärker erhitzt, wobei aber die Masse nur zum dunkeln Rothglühen kommen darf. — Das Musivgold findet sich theils sublimirt, gröfstentheils aber auf dem Boden des Gefäfses. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es ist eine lockere, glänzend goldgelbe Masse, aus zarten Schuppen bestehend, zuweilen in sechsseitigen Blättchen krystallisirt, fühlt sich fettig an und färbt stark ab; geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser. — Ist in keiner Säure, aufser Königswasser, auflöslich; auch in kochender Aetzkalilösung auflöslich. — Wird durch Glühen in einfach Schwefelzinn und Schwefel zerlegt. — Zuweilen findet es sich noch in Apotheken. — Dient zum Bronziren und zum Bestreichen des Reibzeugs an der Elektrisirmaschine.

*Schwefelsaures Zinnoxydul*, $Sn O, S O_3$, erhält man durch Auflösen des Metalls in wenig verdünnter Schwefelsäure, oder Zerlegen des Zinnchlorürs mit Schwefelsäure; aus der concentrirten Lösung fällt das Salz als weifses Pulver heraus, das von der Salzsäure befreit, durch Lösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt wird. — Es bildet nadelförmige Krystalle, die etwas schwerlöslich in Wasser sind. — Nicht officinell. — Eine Verbindung dieses Salzes mit Zinnchlorür wird aber in der Färberei als vorzügliche Beitze zu Scharlach u. s. w gebraucht. Man erhält das Gemische, indem 1 Theil Zinn mit 3 Theilen Salzsäure übergossen und nach einer Stunde $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile concentrirte Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt werden. Es löst sich das Zinn unter Erhitzung auf.

*Schwefelsaures Zinnoxyd* ist ebenfalls nicht officinell.

Auch von den Verbindungen des *Zinns* mit *Phosphor* und *Arsen* ist nichts officinell. — Die Prüfung des Zinns auf letzteres s. S. 496.

Mit *Kohlensäure* verbindet sich weder das *Zinnoxydul* noch das *Zinnoxyd.*

## *Zinn und Kalium.*

Beide Metalle vereinigen sich zu einem spröden Gemische, das mit Wasser und wässerigen Säuren heftig braust, unter Wasserstoffgasentwicklung. Auch bei der Reduction des Zinnoxyds mit Weinstein oder schwarzem Flufs (S. 375) erhält man etwas kaliumhaltiges Zinn, das in Wasser langsam Wasserstoffgas ent-

wickelt. Metallisches Zinn löst sich in Aetzlauge unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf.

Dafs *ätzendes Kali* auf nassem Wege leicht Zinnoxydul und Zinnoxyd (Zinnsäure) auflöst, wurde oben (S. 497 und 499) erwähnt. Die basische Verbindung ist leicht löslich in Wasser, die saure nur theilweise.

Auch mit den übrigen Alkalien verbindet sich das Zinnoxydul und Zinnoxyd. — Keine dieser Verbindungen ist officiuell.

### *Zinn und Antimon.*

Beide Metalle vereinigen sich leicht. Das Gemische ist, je nach dem Vorherrschen des Antimons oder Zinns, spröde oder dehnbar. — War ehedem officinell als *Regulus Antimonii jovialis.* Das *Pewter* der Engländer, woraus Trinkgeschirre verfertigt werden, enthält $\frac{1}{12}$ Antimon (zum Theil auch 1 Procent Wismuth und 4 Procent Kupfer). — Ueber die Scheidung des Antimons von Zinn nach *Gay-Lussac* s. Magazin für Pharmacie Bd. 35. S. 22.

*Zinn* und *Zink* geben eine harte und geschmeidige Legirung, welche, zu gleichen Theilen, so zähe als Messing ist. Dieselbe dient auch zur Bereitung von *falschem Blattsilber* (S. 496).

## XII. *Blei (Plumbum).* Symb. Pb.

Atomgew. = 1294,50.

*Synonyme.* Saturuus.

Das Blei ist ebenfalls schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen. — Es fiudet sich häufig im Mineralreich; selten gediegen; meistens mit Schwefel verbunden als Bleiglanz; ferner als Chlorblei und als Oxyd mit Kohlensäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure u. s. w. verbunden.

§. 784. Man erhält das Blei im Grofsen, indem natürliches kohlensaures Bleioxyd, oder Glätte, in einem Schacht- oder Flamm-Ofen in Berührung mit Kohle und gewöhnlich mit Zusatz von Kalk geschmolzen wird. Oder Bleiglanz wird geröstet und mit Kohle und Kalk geschmolzen; oder man schmilzt denselben mit Eisen oder einem Eisenerze. — Im ersten Falle reducirt die Kohle das Bleioxyd, bei Anwendung von Bleiglanz wird der Schwefel durch Rösten zum Theil verjagt, und das entstandene Oxyd und Bleivitriol mit Kohle und Kalk reducirt, indem zugleich etwas Schwefelcalcium erzeugt wird. — Im Kleinen erhält man reines Blei durch Glühen von reinem (aus salpetersaurem Bleioxyd u. s. w. erhaltenen) Bleioxyd mit Kohle; oder durch Glühen des schwefelsauren Bleioxyds mit $\frac{1}{8}$ Kohle und $\frac{1}{2}$ Pottasche.

§. 785. Die *Eigenschaften* des Blei's sind: Es hat eine bläulich graue Farbe, ist stark glänzend; krystallisirt beim langsamen Erkalten in vierseitigen Pyramiden; ist weich, läfst sich leicht mit dem Messer schneiden; färbt, auf Papier gerieben, stark ab. Ziemlich dehnbar; läfst sich in dünne Platten austreiben, aber nicht in feinen Draht ziehen, kaum klingend, knirscht nicht beim Biegen. Spec. Gew. 11,35 bis 11,44. Leicht schmelzbar, doch etwas schwerer als Zinn;

bedarf ungefähr 250° (nach *Schwartz* 272°) R. zum Schmelzen; ist nur in starker Glühhitze flüchtig.

*Prüfung.* Man löst Blei in Salpetersäure auf, es mufs sich vollständig auflösen, bleibt ein weifser Rückstand, so ist dies Zinnoxyd oder Antimonoxyd; die Auflösung wird mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron gefällt, wo alles Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd niederfallen mufs. Schlagen Alkalien aus dem Filtrat noch etwas nieder, so enthält das Blei fremde Metalle. Blutlaugensalz zeigt Eisen, Schwefelwasserstoff oder ein blanker Eisenstab *Kupfer* an.

*Anwendung.* Als Arzneimittel für sich nicht, aber als Oxyd, theils für sich oder mit Säuren verbunden, dient es häufig meistens zum äufserlichen Gebrauch als Heilmittel. Das Blei wird ferner im gemeinen Leben zu allerlei Geräthschaften, Röhren bei Wasserleitungen, Platten zu Dachdecken, Kugeln, Schrot u. s. w. benutzt. Die Anwendung bleierner Geschirre zum pharmaceutischen Gebrauch ist unzulässig, auch zum häuslichen sehr zu beschränken wegen der so leichten Oxydirbarkeit desselben (s. u.). Die Prüfung auf Bleivergiftung geschieht mit Hydrothionsäure und schwefelsauren Salzen. Erstere gibt in Bleiauflösungen einen schwarzbraunen, letztere geben weifse Niederschläge; beide sind in freien Säuren unauflöslich (s. Bleioxydsalze S. 504).

## *Blei und Sauerstoff.*

§. 786. Das Blei bildet mit Sauerstoff drei Oxydationsstufen: *Bleioxyd, Bleihyperoxydul* und *Bleihyperoxyd.* Die Verbindung des ersteren mit letzterem in wechselnden Verhältnissen ist die *Mennige.*

An der Luft überzieht sich das Blei bei gewöhnlicher Temperatur bald mit einer grauen Haut. Wird es unter Luftzutritt geschmolzen, so verwandelt es sich nach und nach in ein graues Pulver, *Bleiasche (Cinis Plumbi)*, welches nach *Berzelius* ein Suboxyd ist, von *Proust* aber für ein Gemenge von Oxyd und Metall angesehen wird. Erhitzt man das graue Pulver anhaltend an der Luft, so verwandelt es sich in gelbes Oxyd.

*Gelbes Bleioxyd (Plumbum oxydatum citrinum).* Formel: Pb O.

| | |
|---|---|
| 1 At. Blei | = 1294,50 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Bleioxyd | = 1394,50 |

*Synonyme.* Bleikalk, Massikot (Oxydum plumbicum). Im halb verglasten Zustande: Glätte, Silberglätte, Goldglätte (Lithargyrum aureum, argenteum). Im verglasten Zustande: Bleiglas (Vitrum plumbi).

Man kannte die Glätte schon in ältern Zeiten, das gelbe Bleioxyd im 15ten Jahrhundert.

§. 787. Das gelbe Bleioxyd erhält man durch anhaltendes schwaches Glühen des Blei's oder der Bleiasche unter dem Zutritt der Luft, am reinsten beim Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Bleioxyd. Vermischt man eine Lösung von 5 Theilen Bleizucker in 50 Theilen Wasser mit einer Lösung von 2 Theilen Kalihydrat in 20 Teilen Wasser kochend, so erhält man einen Niederschlag von reinem

Bleioxyd in gelben metallglänzenden Schuppen. — Erhitzt man das Oxyd bis zum Schmelzen, so verwandelt es sich in halbverglastes Bleioxyd. Dieses wird im Grofsen beim Abtreiben des silber- oder gold-haltigen Blei's als Nebenprodukt erhalten (s. Silber und Gold). Bei starker Hitze schmilzt endlich das Bleioxyd zu einem beim Erkalten durchsichtigen Glas.

§. 788. Die *Eigenschaften* des Bleioxyds sind: Das nicht geschmolzene ist ein gelbes geschmackloses Pulver, welches beim Reiben roth und beim Erhitzen vorübergehend bräunlichroth wird; *Massikot, Bleigelb (Cerussa citrina)*. Löst sich in ätzenden Alkalien auf, und krystallisirt in seiner Lösung in Aetznatron beim freiwilligen Verdampfen in weifsen durchscheinenden Dodecaedern. Das halb geflossene ist eine röthliche, zum Theil gelblich-weifse, glänzende, schuppige, leicht zerreibliche Masse, *Glätte*, die, nachdem sie durch Abtreiben aus silber- oder gold-haltigem Blei erhalten wurde, *Silberglätte* oder *Goldglätte* heifst; gewöhnlich erhält man unter Silberglätte ein blässeres, unter Goldglätte ein rötheres Produkt. Das vollkommen geschmolzene Oxyd ist ein schweres, honiggelbes oder feuerrothes, durchsichtiges Glas; ist nur in sehr starker Glühhitze flüchtig. Specifisches Gewicht 9,500. — Durch Kohle und kohlenhaltige Körper wird es in der Glühhitze reducirt. — Mit wasser bildet es kein Hydrat; das weifse Pulver, welches aus Bleiauflösungen durch Aetz-Alkalien gefällt wird, ist stets ein basisches Salz. — Unlöslich in Wasser. Wirft man auf die Oberfläche eines Gefäfses mit reinem Wasser feingepulvertes metallisches Blei, so sieht man sogleich oder nach einigen Minuten weifse Wolken von kohlensaurem Bleioxyd entstehen; enthält das Wasser Spuren fremder Salze, so bleibt es klar und das Wasser wird bleihaltig. — Bei Gegenwart von Chlormetallen löst sich immer etwas Blei im Brunnenwasser durch bleierne Wasserleitungen. Nach *Dumas* schützt man die Bleiröhren durch Eisen, welches man in bestimmten Entfernungen anbringt, vor Einwirkung des Wassers. (Vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 17. S. 211, Bd. 26. S. 267 und Bd. 32. S. 306; ferner *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 24. S. 324 und *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorologie Bd. 1. S. 338.) Ueber die Anwendung des Blei's in der Eudiometrie von *Saussure* s. Annalen der Pharmacie Bd. XIX. S. 51.

*Prüfung der Glätte.* Salmiakgeist, damit digerirt, darf sich nicht blau färben. In Salpetersäure mufs sie leicht und vollständig auflöslich seyn. Die Auflösung wird wie das Blei (S. 503) geprüft.

In der Pharmacie dient die Glätte zu Pflaster und Bleisalzen.

§. 789. Mit Säuren bildet das Bleioxyd die *Bleioxydsalze*. Diese sind farblos, ziemlich schwer; theils löslich, theils unlöslich in Wasser; die löslichen schmecken zusammenziehend, widerlich süfs; wirken *giftig* (Gegengifte: Alaunlösung, schwefelsaures Kali, Natron, Magnesia). Reine und kohlensaure Alkalien fällen die Lösungen der Bleioxydsalze weifs, der Niederschlag ist in überschüssigen reinen fixen Alkalien auflöslich. (Essigsaures Bleioxyd wird durch reines ätzendes Ammoniak nicht gefällt.) Phosphorsaure Salze, Schwefel-

säure und schwefelsaure Salze fällen sie auch weifs, der Niederschlag durch Schwefelsäure ist in Salpetersäure unauflöslich (vergl. jedoch schwefelsaures Bleioxyd S. 508), aber auflöslich in Aetzkalilösung. Durch Hydrothionsäure werden sie braunschwarz, durch Hydriodsäure und lösliche Iodmetalle pomeranzengelb, durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, weifs; durch Kaliumeisencyanür weifs und Gallustinktur gelblichweifs gefällt. Zink, Kadmium und Zinn fällen sie metallisch in Dendriten (Bleibaum). Vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Natron geschmolzen liefern sie ein Bleikorn und beschlagen die Kohle gelb.

## *Mennige (Minium).*

*Synonyme.* Rothes Bleioxyd.

Ob die Alten Mennige kannten, ist zweifelhaft, was sie Minium nannten, war Zinnober; vielleicht war ihr Minium secundarium Mennige. Die Mennigbereitung kannte man schon im 13ten Jahrhundert. — Mennige findet sich sparsam in der Natur.

§. 790. Die Mennige bildet sich bei langsam anhaltendem gelinden Erhitzen und langsamem Abkühlen des glühenden gelben Bleioxyds unter Luftzutritt. — Man erhält sie im Grossen in den Mennigbrennereien, indem Massikot (oder auch feingeschlämmte Glätte) unter öfterm Umrühren einer anhaltenden (36—48 Stunden dauernden) Hitze, die jedoch das Dunkelrothglühen nicht übersteigt, in offenen Gefäfsen ausgesetzt wird; oder man erhitzt bis zum Hellrothglühen, entfernt das Feuer, schliefst die Züge des Ofens und läfst *sehr langsam* erkalten. — In beiden Fällen zieht bei schwacher Dunkelrothglühhitze das Bleioxyd noch Sauerstoff an.

§. 791. Die *Eigenschaften* der Mennige sind: Es ist ein scharlachrothes, sehr gewichtiges Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird; geschmacklos, unlöslich in Wasser. — Ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperoxyd in wechselnden Verhältnissen. Nach *Dumas* besteht es aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Bleihyperoxyd. Nach *Longchamp* und *Houton Labillardière* wechselt der Sauerstoffgehalt in der Mennige; ersterer erhielt im Hundert nur 15, letzterer 25 Hyperoxyd. — Am Licht wird die Mennige braun, in der Glühhitze liefert sie Sauerstoffgas und geht in Oxyd über. Vollkommene Säuren nehmen daraus Oxyd auf und lassen Hyperoxyd zurück. Concentrirte Essigsäure löst die Mennige vollständig, läfst aber beim Verdünnen mit Wasser, so wie beim Luftzutritt und beim Verdampfen Hyperoxyd fallen; *Fischer*. Beim Erhitzen entwickelt Schwefelsäure Sauerstoffgas und bildet schwefelsaures Bleioxyd. Salzsäure bildet Chlorblei und braunrothes Hyperoxyd. Erhitzte überschüssige Salzsäure entwickelt Chlor. (Anwendung der Mennige zu wässerigem Chlor.) Wird wie das Oxyd durch Kohle reducirt.

*Prüfung auf ihre Reinheit.* Die Mennige mufs eine schöne scharlachrothe Farbe haben; beim Glühen mufs sie unter Sauerstoffgasentwicklung reines Oxyd hinterlassen, welches sich in Salpetersäure vollkommen auflöst, die Auflösung wird nach S. 503 geprüft. Oder man erhitzt Mennige mit überschüssiger Salzsäure, verdünnt die Auflösung mit 50 Theilen Was-

ser, wo sich beim Erhitzen alles lösen mufs. Weitere Prüfung wie bei Blei S. 503.

*Anwendung.* Die Mennige wird in der Pharmacie zu mehreren Bleipräparaten verwendet, Mennig-, Mutter-Pflaster, Bleiessig u. s. w. — Dient als Malerfarbe, bei Glasuren etc.

## *Bleihyperoxydul (Plumbum hyperoxydulatum).* $Pb_2 O_3$.

Essigsaures Bleioxyd wird zur Darstellung dieses Oxyds so lange mit kaustischem Kali versetzt, bis dafs der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat; man vermischt nun diese alkalische Flüssigkeit mit unterchlorigsaurem Natron *in der Kälte*, so lange noch ein Niederschlag entsteht; er wird ausgewaschen und getrocknet.

*Eigenschaften.* Röthlichgelbes, zartes, nicht krystallinisches Pulver, enthält Wasser, was bei erhöhter Temperatur weggeht, ist nicht Salzbasis; wird von Kleesäure und Ameisensäure zu Oxyd reducirt; Salpetersäure, Essigsäure zerlegen es in Oxyd und Hyperoxyd; ist in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit löslich, aus der es durch Alkalien wieder gefällt wird. *Winkelblech.*

## *Bleihyperoxyd (Plumbum hyperoxydatum).* Pb $O_2$.

*Braunrothes Bleioxyd (Hyperoxydum plumbicum)* — wurde 1777 von *Scheele* entdeckt.

Man erhält es durch Einwirkung der Salpetersäure oder Essigsäure auf Mennige (s. oben) und Auswaschen des unlöslichen Rückstandes mit Wasser, oder durch Fällung einer kochenden Lösung von Bleizucker mit unterchlorigsaurem Natron. — Dunkelbraunes oder flohfarbenes Pulver; geschmacklos, unlöslich in Wasser. — Wird durch Sonnenlicht in Sauerstoffgas und Mennige zerlegt, durch Glühhitze in Sauerstoff und Oxyd. Desoxydirende Körper, wie Schwefel, schweflige Säure u.s.w., entziehen ihm beim Erhitzen, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Reiben oder Berührung mit Vitriolöl, einen Theil Sauerstoff, zum Theil unter Feuerentwicklung. (Ueber das Verhalten dieses Hyperoxyds und der Mennige gegen Säuren und über Wasserstoffhyperoxydbildung hiebei siehe *Kastner* in dessen Archiv Bd. XVII. S. 321.) — Nicht officinell.

Wird bei Analysen angewendet, um schwefligsaures Gas von andern Gasarten zu trennen; *Vogel.*

## *Blei und Stickstoff.*

*Salpetrigsaures Bleioxyd.* Durch Kochen einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei entsteht gelbes basisch salpetrigsaures Bleioxyd, 2 Pb O, $N_2 O_3$ + 2 aq; reagirt basisch, schwerlöslich in Wasser.

*Salpetersaures Bleioxyd (Plumbum nitricum, Nitras plumbicus)* wird erhalten durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in Salpetersäure. Das *einfachsaure salpetersaure Bleioxyd*, Pb O, $N_2 O_5$, krystallisirt in weissen regelmäfsigen Tetraedern, Octaedern und deren Abänderungen. — Enthält kein Krystallwasser. — Bei der Kochhitze erfordert es gegen 8 Theile Wasser zur Lösung, in der Kälte ist es viel schwerer löslich. In der Hitze wird es zerstört und hinterläfst reines Bleioxyd. — Dient als Reagens auf Schwefelsäure, Salzsäure und Hydrothionsäure (siehe diese Säuren). — Durch Zerlegen dieses Salzes mit Ammoniak erhält man mehrere basische Verbindungen, die weifse Pulver darstellen und schwer- oder un-löslich in Wasser sind.

## *Blei und Chlor.*

Das *Chlorblei*, Pb $Cl_2$, *Bleichlorid* (*Plumbum chloratum*, *Chloretum plumbicum*, *Magisterium Saturni*) findet sich natürlich als *Hornblei*. — Wird künstlich erhalten durch Niederschlagen der Lösung eines Bleisalzes mit Salzsäure oder einem Chlormetall. Die ältern Pharmacopöen liefsen Bleiessig mit Kochsalzlösung fällen. — Das natürliche kommt krystallisirt vor, in geraden quadratischen Säulen und deren Abänderungen, von 6 spec. Gew.; ist durchsichtig, weifs in mehreren Nuancen. Das künstliche ist ein weifses krystallinisches Pulver (*Magisterium Saturnii Crollii*), oder krystallisirt in weifsen seidenglänzenden Nadeln und Blättchen; geschmacklos; schmilzt leicht in der Hitze, und erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchscheinenden hornähnlichen Masse. — Löst sich in 22 Theilen kochendem Wasser und fällt beim Erkalten gröfstentheils wieder nieder. — War ehedem officinell. Wurde als Schminke und auch innerlich angewendet.

Mit Bleioxyd verbindet sich das Chlorblei in mehreren Verhältnissen. — Gemische von 2 — 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Chlorblei sind weifs oder blafsgelb. — Wird Chlorblei mit etwa 7 At. Bleioxyd zusammengeschmolzen, so bildet es eine gelbe Masse, welche als Malerfarbe unter dem Namen *Casslergelb* bekannt ist. Man erhält dieses durch Glühen von 10 Theilen Mennige und 1 Theil Salmiak.

*Bromblei*, welches auf ähnliche Weise wie Chlorblei gebildet wird, und demselben sehr ähnlich ist, — ist nicht officinell.

## *Blei und Iod.*

*Iodblei*, Pb $I_2$, *Bleiiodid* (*Plumbum iodatum*, *Iodetum plumbicum*) bildet sich beim Niederschlagen eines Bleioxydsalzes mit Iod-Kalium oder -Natrium; ein schönes hochgelbes Pulver. Löst sich in heifsem Wasser, und fällt beim Erkalten in goldgelben sehr glänzenden Blättchen daraus nieder. — Seit Kurzem fängt man in Frankreich an, das Iodblei sowohl äufserlich als innerlich gegen Scropheln, Schwindsucht u. s. w. zu gebrauchen; — Bleioxydsalze sind auch Reagentien auf Iod und umgekehrt. — Eine Verbindung von Iodblei mit Bleioxyd, sogenanntes *basisches Iodblei*, erhält man durch Fällung von Bleiessig mit einem löslichen Iodmetall; gelbes Pulver.

## *Blei und Schwefel.*

Das *Schwefelblei*, Pb S (*Plumbum sulphuratum*, *Sulphuretum plumbi*, *Galena*) findet sich natürlich als *Bleiglanz*. Wird durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel erhalten; ferner durch Niederschlagen eines Bleioxydsalzes mit Hydrothionsäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall. — Das natürliche krystallisirt in bleigrauen Würfeln und Octaedern von starkem Metallglanz; ist nicht selten bunt angelaufen; das künstliche, in der Hitze erhaltene, ist eine spröde graue Masse; das auf nassem Wege erhaltene Schwefelblei ist im sehr vertheilten Zustande ein braunes, in Masse schwarzes Pulver. Das spec. Gewicht ist 7,58. — Verliert durch Erhitzen den gröfsten Theil Schwefel, Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd; entwickelt vor dem Löthrohr schweflige Säure, und hinterläfst auf der Kohle ein Bleikorn. — Das an der Luft geglühte Schwefelblei war sonst unter dem Namen *gebranntes Blei* (*Plumbum ustum*) officinell. Doch versteht man hierunter zum Theil auch die Bleiasche. Der Bleiglanz wird zum Ausbringen auf Blei u. s. w. benutzt (s. Band 2).

*Schwefelsaures Bleioxyd*, Pb O, S $O_3$ (*Plumbum sulphuricum*, *Sulphas plumbicus*), *Bleivitriol* (*Vitriolum plumbi*) findet sich natürlich, zum Theil krystallisirt in Rectangulär-Octaedern und deren Abänderungen, von weifser, grauer, brauner Farbe; diamantglänzend oder wachsglänzend,

durchscheinend, von 6,6 spec. Gewicht (s. Bd. 2). Künstlich erhält man es durch Niederschlagen irgend einer Bleiauflösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze als ein weifses, schweres, geschmackloses, in Wasser und Säuren unauflösliches oder schwer auflösliches Pulver. Schwefelsäure und lösliche Bleisalze sind deshalb gegenseitige Reagentien (S. 275 und 504). Nach *Bischof* ist jedoch schwefelsaures Bleioxyd in Salpetersäure und selbst in mehreren Salzlösungen (salpetersaurem und essigsaurem Ammoniak) zum Theil ziemlich löslich; freie Schwefelsäure fällt am besten das Bleioxyd aus seiner salpetersauren Auflösung, nicht so gut schwefelsaure Salze. Auch in Salzsäure ist es in der Wärme auflöslich (*Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 21. S. 226 und 229, und Mag. für Pharm. Bd. 22. S. 342). Concentrirte Schwefelsäure nimmt auch beträchtlich auf; beim Verdünnen fällt der gröfste Theil nieder. Essigsaure Kalilösung zerlegt es zum Theil in der Hitze; hydrothionsaures Ammoniak färbt es schwarz. — Nicht officinell. Kann aber als Malerfarbe wie Bleiweifs (S. 509) benutzt werden; deckt jedoch weniger. Dient auch zur Darstellung von Chromgelb (S. 511).

## *Blei und Phosphor.*

*Phosphorblei* erhält man beim Erhitzen von Blei und Phosphor in verschlossenen Gefäfsen, oder Niederschlagen eines Bleisalzes mit Phosphorwasserstoffgas. — Eine bläulichweifse, metallglänzende Masse, die an der Luft bald anläuft und in starker Hitze den Phosphor fahren läfst. — Nicht officinell.

## *Phosphorsaures Bleioxyd (Plumbum phosphoricum).*

Formel: $2 PbO + P_2 O_5$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Bleioxyd | = 2789,00 |
| 1 At. Phosphorsäure | = 892,28 |
| 1 At. phosphorsaures Bleioxyd | = 3681,28 |

*Synonyme.* Phosphas plumbicus.

Die Phosphorsäure verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd und bildet basische, neutrale und saure Verbindungen. Basisch phosphorsaures Bleioxyd findet sich mit Chlorblei verbunden natürlich als Grün- und Braun-Bleierz (s. Bd. 2).

§. 792. Einfach phosphorsaures Bleioxyd erhält man durch Niederschlagen der heifsen wässerigen Lösung von Chlorblei mit einfach phosphorsaurem Natron (S. 392.) — Nach *Winkler* erhält man es auch rein, indem die salpetersaure Auflösung der Knochenasche (S. 426. — 5 Th. in 16 Th. Wasser vertheilt und 14 Th. Salpetersäure von 1,252 spec. Gew. zugesetzt und nach völliger Auflösung filtrirt) mit angesäuerter Bleizuckerlösung (4 Th. in 18 Th. Wasser gelöst mit ½ Th. concentrirter Essigsäure versetzt) niedergeschlagen und der Niederschlag vollkommen ausgewaschen wird. (Vergl. Mag. f. Pharmacie Bd. 21. S. 39.) — Es ist ein weifses Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist, löslich in Salpetersäure und Kalilauge (bildet mit salpetersaurem Blei leicht Doppelsalze). Ziemlich leicht schmelzbar; erstarrt, vor dem Löthrohr geschmolzen, zu einer vieleckigen weifsen Perle. — Wird in neueren Zeiten als Arzneimittel (gegen Phthisis) angewendet. Dient auch zur Phosphorbereitung (S. 290).

*Prüfung.* Darf beim Schmelzen nicht schwarz werden, und keine salpetrige Säure entwickeln.

Von den analogen Verbindungen des *Blei's* mit *Arsen* ist nichts officinell. — *Basisch arseniksaures Bleioxyd* findet sich in Verbindung mit Chlorblei als Traubenblei. Es ist mit dem phosphorsauren Salz isomorph.

## *Blei und Kohlenstoff.*

*Kohlenblei* bildet sich bei der Reduction von Bleioxyd mit Kohle oder beim Glühen von Cyanblei oder einem organisch sauren Bleisalz in verschlossenen Gefäfsen. — Schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen unter Luftzutritt verglimmt, unter Abscheidung von Metall. — Ist zuweilen pyrophorisch (S. 373).

## *Kohlensaures Bleioxyd (Plumbum carbonicum).*

Formel: $PbO, CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Bleioxyd | = | 1394,50 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |
| 1 At. kohlensaures Bleioxyd | = | 1670,94 |

*Synonyme.* Bleiweifs (Carbonas plumbicus, Magisterium Plumbi, Cerussa).

Das Bleiweifs war den Alten bekannt; die Fabrikation desselben im Grofsen wurde aber erst im 15ten Jahrhundert, vorzüglich in Venedig, betrieben. — Das kohlensaure Bleioxyd findet sich natürlich als Bleispath (Weifsbleierz).

§. 793. Das Bleiweifs wird fabrikmäfsig dargestellt durch Einwirkung von Essigdämpfen auf dünn gewalztes metallisches Blei, bei Gegenwart von kohlensäurehaltiger Luft. Gewöhnlich werden spiralförmig gewundene Bleiplatten in Töpfe gestellt, welche zum Theil mit Essig angefüllt sind, so dafs das Blei den Essig nicht berührt; man bedeckt sie noch leicht mit Bleiplatten, schichtet sie in Kästen, welche in Lohe oder Pferdemist gegraben werden, so dafs die atmosphärische Luft nur wenig durchströmen kann; der Mist erwärmt sich, Essig verdampft langsam, zerfrifst in Verbindung mit atmosphärischer Luft die Bleiplatten und wandelt sie in Bleiweifs um, welches von dem noch nicht oxydirten Blei abgeschlagen wird. Letzteres wird wieder geschmolzen, in Platten ausgedehnt und wie vorher behandelt. Oder man setzt die Bleiplatten, auf ähnliche Art zugerichtet, in erwärmten Essigstuben den Dämpfen der in sogenannter saurer Gährung befindlichen Flüssigkeit, welche zur Essigbereitung dient, aus, und verfährt wie vorher. Auch schichtet man sehr dünne Bleiplatten oder Bleischaum (d. i. feinzertheiltes Blei, welches man erhält, indem man schmelzendes Blei in einem feinen Strahl in Wasser giefst, das durch eine Rolle u. s. w. in beständiger Bewegung erhalten wird) in Haufen locker auf, und läfst Essig langsam darauf tröpfeln, der sich überall auf der Oberfläche verbreitet und das Metall in Bleiweifs verwandelt. — Die zweckmäfsigste Temperatur zur Bildung des Bleiweifses ist 36° Reaumur. Es bildet sich auch Bleiweifs, wenn feingepulverte Glätte mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali und etwas Essig lange der Luft ausgesetzt wird. — Man stellt das kohlensaure Bleioxyd auch dar durch Niederschlagen eines löslichen Bleioxydsalzes mit Kohlensäure oder einem kohlensauren Alkali. Im Grofsen wird basisch essigsaures Bleioxyd durch hineingeleitete Kohlensäure partiell zerlegt, und die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit aufs neue mit Bleioxyd gesättigt, wieder gefällt, und so die Operation beliebig wiederholt. Die Kohlensäure kann durch Verbrennen oder geistige Gährung entwickelt werden. — Essigsaures Bleioxyd, selbst einfachsaures, wird durch Kohlensäure partiell zerlegt. Oder man zerlegt das essigsaure Bleioxyd durch kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali, Natron oder Am-

moniak. — Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser wohl ausgewaschen und getrocknet.

*Erklärung.* Bei Berührung von Blei mit Essigdämpfen oxydirt sich das Metall mit aufserordentlicher Schnelligkeit zu Oxyd, welches sich mit der Essigsäure zu basisch essigsaurem Bleioxyd verbindet; durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft wird dieses Salz zerlegt in kohlensaures Bleioxyd, welches sich auf dem Metall niederschlägt, und in neutrales essigsaures Bleioxyd, das sich gegen das Metall genau so verhält, wie die Säure, d. h. bei Berührung desselben mit Luft und Blei entsteht wieder basisch essigsaures Bleioxyd, welches so fortwährend bei Luftwechsel in kohlensaures Bleioxyd übergeht, so dafs das Endresultat die Verwandlung des Blei's in kohlensaures Oxyd ist, dem eine kleine Menge essigsaures Bleioxyd beigemengt bleibt, welches durch Waschen entfernt wird.

§. 794. Die *Eigenschaften* des kohlensauren Bleioxyds (Bleiweifses) sind: Das natürliche kommt in meistens weifsen, diamantglänzenden Krystallen, rhomboidischen, ungleich sechsseitigen Säulen, doppelt sechsseitigen Pyramiden u. s. w. vor, deren Kernform ein Rectangulär-Ditetraeder ist, von 6.255 specifischem Gewicht. Das künstliche ist ein schneeweifses, zartes Pulver, oder eine weifse zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse, aus übereinander geschichteten Lamellen bestehend, *Schieferweifs* (*Cerussa in lamellis, Armentum album*). Zerrieben ist es ein zartes schweres Pulver, welches noch feucht, gewöhnlich in stumpfen Kegeln geformt, als *venetianisches, englisches, holländisches* u. s. w. *Bleiweifs*, oder, mit wenig Gummiwasser angerührt, in platten viereckigen Tafeln als *Kremserweifs* im Handel vorkommt. Ist geschmacklos, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen wird es gelb; die Kohlensäure entweicht; vor dem Löthrohr auf der Kohle liefert es ein Bleikorn.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Sehr häufig wird das Bleiweifs verfälscht; die gewöhnlichen Zusätze sind: Schwerspath, Gyps, Kreide oder Knochenasche. — Das reinste ist das Schieferweifs, ihm ist zuweilen das sogenannte venetianische gleich. Das sogenannte holländische ist fast immer vermischt. Zuweilen soll schwefelsaures Bleioxyd anstatt Bleiweifs im Handel vorkommen. Diese unterscheiden sich sogleich durch ihre Unauflöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Säuren. Es mufs rein weifs seyn, sich in Salpeter- und Essigsäure leicht und *vollständig* auflösen. Bleibt ein Rückstand, so ist es verfälscht. — *Prüfung auf Kalk.* Man leitet in die essigsaure Auflösung Hydrothionsäure, bis alles Blei gefällt ist, und versetzt das Filtrat mit Kleesäure. Es darf sich kein Niederschlag von kleesaurem Kalk bilden. Fällung der von Blei befreiten Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali gibt die Menge der zugesetzten Kreide. Ferner darf die salpetersaure Auflösung, zur Trockne verdampft und mit Alkohol digerirt, diesem kein zerfliefsliches Salz abtreten, und der in der Lösung durch Aetzkali entstehende weifse Niederschlag mufs in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder verschwinden, im Gegentheil enthielte das Bleiweifs phosphorsauren Kalk (Knochenasche). — *Prüfung auf Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd und Gyps.* Wird der wohlausgewaschene Rückstand (s. o.) mit Schwefelleberlösung nicht schwarz, so ist er Gyps oder Schwerspath, wird er schwarz, so kann ihm schwefelsaures Bleioxyd beigemengt seyn, das sich durch seine Löslichkeit in kochender Salzsäure sogleich zu erkennen gibt, Gyps ist ebenfalls in kochendem Wasser und in Salzsäure löslich. Kupfergehalt gibt sich durch Digestion mit Salmiakgeist zu erkennen, welcher dadurch blau gefärbt

wird. — Nur das reinste Bleiweifs darf zum pharmaceutischen Gebrauche genommen werden.

*Anwendung.* Das Bleiweifs wird äufserlich als Pulver gebraucht. — Dient in der Pharmacie zu mehreren Bleipräparaten (Bleiweifssalbe, Bleiweifspflaster). Zu letzterem taugt das durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit Kohlensäure oder einem kohlensauren Alkali erhaltene nach *Pfaff* nicht. — In der Technik wird es als bekannte Malerfarbe benutzt, und das vermittelst Essigdämpfen erhaltene wird auch dem durch Fällen dargestellten, weil es besser deckt, vorgezogen.

## *Blei und Silicium.*

*Kieselsaures Bleioxyd* erhält man durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Bleioxyd. Ein gelbes Glas. — Das Bleioxyd gibt gewöhnlichem (reinen) Kali- oder Natron-Glas ein gröfseres specifisches Gewicht und stärkere lichtbrechende Kraft, neben leichterer Schmelzbarkeit; *Flintglas* im reinsten Zustande genannt, welches zu achromatischen Fernröhren u. s. w. gebraucht wird. (Ueber diese Glasbereitung vergl. auch *Faraday* in den Philosophical transactions Pt. I. p. 1 etc. — Auch die Glasuren der Töpfergeschirre (S. 344) enthalten alle mehr oder weniger Bleioxyd.

## *Blei und Alkalien.*

Das Bleioxyd wird von wässerigen Alkalien in beträchtlicher Menge aufgelöst (S. 504 — *Bleioxyd-Alkalien, bleisaure Alkalien*), die Auflösungen sind gelb und gröfstentheils unkrystallisirbar. Mit Kalkwasser erhält man aber beim Verdampfen spiefsige Krystalle. Ein Gemenge von Kalkhydrat (1 Th.) und Bleioxyd (Glätte, Mennige u. s. w. $\frac{1}{4}$) dient, um Horn und rothe oder graue Haare schwarz zu färben; man rührt dasselbe mit etwas kohlensaures Kali haltigem Wasser an (oder setzt dem trockenen Gemenge Pottasche zu) und reibt damit das Horn oder die Haare ein, bedeckt sie einige Zeit und wäscht sie (vergl. Magazin für Pharmacie Bd. 29. S. 194).

## *Blei und Chrom.*

*Chromsaures Bleioxyd, neutrales,* Pb O, Cr $O_3$, *Chromgelb,* findet sich natürlich als Rothbleierz (Bd. 2). — Wird künstlich erhalten durch Niederschlagen eines neutralen Bleisalzes mit einfach chromsaurem Kali (S. 445). Ein Gemenge desselben mit viel schwefelsaurem Bleioxyd erhält man durch Behandeln des noch feuchten künstlichen schwefelsauren Bleioxyds (S. 508) mit einer Lösung von einfach chromsaurem Kali in der Kälte. — Das natürliche krystallisirt in gelbrothen schiefen rhombischen Säulen u. s. w. Das künstliche ist ein sehr schön hochgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen vorübergehend dunkler färbt; unlöslich in Wasser. Wird durch starke Säuren und Alkalien zerlegt; auch durch Rothglühhitze in Chromsäure, welche in Oxyd und Sauerstoffgas zerfällt und in basisch chromsaures Bleioxyd. — *Basisch chromsaures Bleioxyd,* 2 Pb O, Cr $O_3$, erhält man, wenn das neutrale Salz in kleinen Portionen in gelinde glühenden Salpeter getragen wird, bis kein Aufbrausen, Entwicklung von Stickstoffoxydgas, mehr bemerklich ist; hierbei bildet sich aufserdem neutrales chromsaures Kali, dann giefst man die etwas abgekühlte Flüssigkeit ab, und wäscht den rothen Rückstand *schnell* mit Wasser vollkommen aus — Glänzend scharlachrothes, krystallinisches Pulver. Verhält sich übrigens dem vorhergehenden ähnlich. (Vergl. auch Magaz. für Pharmac. Bd. 34 und 35.) — Nicht officinell. Beide Verbindungen dienen aber als prächtige Malerfarben.

### *Blei und Antimon.*

Blei und Antimon vereinigen sich leicht. Das Gemische ist hart. 100 Theile Blei und 25 — 40 Theile Antimon ist das Verhältnifs zum *Schriftgiefser-Metall* zu *Buchdruckerlettern* (man setzt auch noch dem bessern Eisen und Messing zu). — Eine Verbindung von Bleioxyd, Antimonoxyd und Chlorblei ist das *Neapelgelb.* Man erhält es von vorzüglicher Schönheit, wenn 1 Theil sehr feinzerriebenes *reines* Antimon mit 4 Theilen salpetersaurem Bleioxyd und 4 Theilen trockenem Kochsalz eine Stunde bei Rothglühhitze geschmolzen, und die erkaltete Masse mit Wasser ausgewaschen wird.

### *Blei und Zinn.*

Blei und Zinn vereinigen sich leicht beim Schmelzen. Das Gemische ist härter und zäher als Zinn. Gleiche Theile Blei und Zinn oder 2 Theile Blei mit 1 Theil Zinn machen das *Schnellloth* der Blechner aus. 1 Theil Blei und 6 Theile Zinn geben eine Legirung, welche gewöhnlich zu Geschirren verwendet wird; *Probezinn.* Wenn nicht zu viel Blei in dem Gemische ist, so lösen schwache Säuren (Pflanzensäuren) kein Blei, sondern nur das Zinn davon auf. — Die Prüfung auf einen Bleigehalt ergibt sich aus dem, was bei der Prüfung des Zinns (S. 496) und über die Eigenschaften der Bleioxydsalze (S. 504) im Allgemeinen angeführt wurde. Die besten Prüfungsmittel hierauf sind Hydrothionsäure und Schwefelsäure (s. auch S. 280 und 275).

Bleioxyd und Zinnoxyd mit Kieselerde und einem fixen reinen Alkali oder Glas zusammengeschmolzen, machen dasselbe weifs, undurchsichtig (*Email, weifser Schmelz*).

### *Blei, Wismuth und Zinn.*

Diese drei Metalle in gehörigem Verhältnifs zusammengeschmolzen bilden das *leichtflüssige Metall* von *Rose, d'Arcet* u. s. w. Man erhält es, wenn 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn und 2 Theile Wismuth, oder 207 Theile Blei, 118 Theile Zinn und 284 Theile Wismuth zusammengeschmolzen werden. Das Metallgemisch ist so leichtflüssig, dafs es noch unter der Kochhitze des Wassers schmilzt. Löffel u. s. w. von diesem Metall in kochendes Wasser geworfen, schmelzen sogleich. — Man wendet jetzo das leichtflüssige Metall zum Plumbiren der Zähne an. Gewöhnlich wird, um es noch leichtflüssiger zu machen, ein klein wenig Quecksilber hinzugesetzt. Dient auch zu Abdrücken von hölzernen Modellen. (Ueber Kälte-Entwicklung beim Schmelzen eines solchen Metallgemisches s. S. 93). — Um das Gemische noch leichtflüssiger zu machen, vermehrt man die Quecksilbermenge. *Göbel* stellte ein solches dar, aus 177 Theilen Zinn, 310 Th. Blei, 497 Th. Wismuth und 101,26 Th. Quecksilber, welches schon bei 62° R. ganz flüssig ist, und erst bei 48° ganz erstarrt. — *Derselbe* empfiehlt es vorzüglich zum Ausspritzen anatomischer Präparate (*Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 58. S. 486).

## *XIII. Eisen (Ferrum).* Symb. Fe.

Atomgew. = 339,21.

*Synonyme.* Mars.

Das Eisen ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen, doch war der Gebrauch desselben bei den Alten sehr eingeschränkt. — Es findet sich reichlich in der Natur. Selten gediegen (als Meteoreisen), mitunter jedoch in sehr grofsen Massen; meistens mit Schwefel verbunden, als Kies, oder oxydirt, frei und auch an Säuren gebunden: ferner als fär-

bendes Princip in vielen Mineralien. Auch kommt es in geringer Menge in den meisten Pflanzen- und Thier-Theilen vor.

§. 795. Man erhält das Eisen im Grofsen aus natürlich vorkommendem Eisenoxydul und Oxyd, oder kohlensaurem Eisenoxydul. Die Erze werden, wenn sie Schwefel- und Arsen-haltig sind, geröstet, mit Kohle und einem schmelzbaren Zuschlag, Kalk, Thon u. s. w. geschichtet, in Oefen (Hohenöfen) vor dem Gebläse eingeschmolzen. Das *Roheisen* wird zu verschiedenen Geräthschaften in Formen gegossen oder in Blöcke (Masseln, Gänze) ausgegossen, welche durch wiederholtes Erhitzen mit Kohle und Hämmern oder Schmelzen in *Stabeisen, Schmiedeeisen* umgewandelt werden. — Hiebei werden die bei der Reduction des Eisens aus den Eisenerzen mit vereinigten fremden Stoffe, Kohle, Schwefel, Magnium, Calcium, Silicium, Alumium u. s. w., vorzugsweise oxydirt, und zum Theil als Gas, zum Theil in Verbindung mit etwas sich wieder oxydirendem Eisen als Schlacke entfernt, und das Eisen bleibt als reines geschmeidiges Stabeisen zurück. (Rothbrüchiges Eisen, kaltbrüchiges Eisen.) — In höchst feinzertheiltem Zustande erhält man reinstes Eisen, wenn chemisch reines Eisenoxyd (S. 518) in einer Röhre bis zum schwachen Glühen erhitzt und trokkenes Wasserstoffgas darüber geleitet wird, bis sich kein Wasser mehr bildet. Dann leitet man trocknes kohlensaures Gas zu und läfst erkalten.

§. 796. Die *Eigenschaften* des reinen Eisens sind: Seine Farbe ist weifslichgrau (reinstes Eisen ist nach *Berzelius* fast silberweifs), es ist stark glänzend (die Kernform des Meteoreisens ist das regelmäfsige Octaeder. Auch beim Eisenschmelzen in Hohenöfen erhält man zuweilen Eisen in Octaedern krystallisirt); das härteste und zäheste Metall, läfst sich nicht zu dünnen Platten ausdehnen, aber zu sehr feinem Draht ziehen, elastisch; hat körnig-faseriges Gefüge und hakigen Bruch. Spec. Gew. 7,788. Ist äufserst schwer schmelzbar, in gewöhnlichem Ofenfeuer ohne Zusatz von Kohle fast unschmelzbar. (Doch läfst sich nach *Berzelius* auch reinstes Eisen in sehr starkem Ofenfeuer schmelzen.) Wird aber in der Rothglühhitze weich, und läfst sich in schwacher Weifsglühhitze *schweifsen*, d. i. abgesonderte Stücke lassen sich bei Mitwirkung eines schmelzbaren Körpers, der das beim Glühen gebildete Oxyd von der Oberfläche des Metalls entfernt, wie *Borax*, *Lehm*, *Sand* etc. durch Hämmern vereinigen. Höchst feuerbeständig. Wird vom Magnet gezogen und kann leicht in künstlichen Magnet umgewandelt werden, verliert aber den Magnetismus bald.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das zum medicinisch pharmaceutischen Gebrauch anzuwendende gefeilte Eisen mufs glänzend metallisch, nicht rostig, das feine Pulver grauschwarz, unter dem Druck metallglänzend, nicht mattschwarz seyn; sich leicht in verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffgas-Entwickelung vollständig auflösen, die (etwas säuerliche) Auflösung darf durch Hydrothionsäure nicht verändert werden. (Die Methode, die Eisenfeile mit Magnet auszuziehen, liefert kein reines Eisen, denn auch die mit Messing u. s. w. verbundenen Eisenspäne werden mit gezogen.)

*Anwendung.* Das Eisen wird theils im feingepulverten Zustande,

*Alkohol limaturae Martis* (welche jetzt vorzüglich rein und schön aus der Schweiz und Tyrol kommt), innerlich in Pulver-, Pillen-Form und Latwerge gegeben. Am feinsten ist das durch Reduction mit Wasserstoff (s. o.) erhaltene. Die *Eisenfeile* (*limatura Martis*) wird zu kalten Aufgüssen, und in der Pharmacie zur Darstellung vieler Eisenpräparate verwendet. — Die allgemeine Anwendung dieses wichtigsten aller Metalle im gemeinen Leben, den Künsten u. s. w., zu schneidenden Instrumenten und sonstigen oft unentbehrlichen Geräthschaften aller Art, ist bekannt.

## *Eisen und Sauerstoff.*

### *Eisenoxydul* (*Ferrum oxydulatum*). Formel: FeO.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisen | = | 339,21 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Eisenoxydul | = | 439,21 |

*Synonyme.* Oxydulum ferricum, Oxydum ferrosum.

§. 797. Das Eisen hat grofse Affinität zum Sauerstoff; es oxydirt sich jedoch in Masse bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht (nur in feuchter Luft rostet es und zwar das reinste geschmeidige Eisen am schnellsten. — Das durch Wasserstoff in gelinder Hitze reducirte *feinzertheilte* Eisen verbrennt aber, frisch bereitet, beim Luftzutritt). Beim Erhitzen an der Luft läuft es mit verschiedenen Farben, gelb, roth, violett, dunkelblau und hellblau, an (Anlassen des Stahls); beim Rothglühen verschwinden die Farben, es bedeckt sich, ohne Feuerentwikkelung, mit einem schwarzen, spröden, leicht trennbaren Ueberzug, *Hammerschlag* (Eisenoxyduloxyd). In der Weifsglühhitze verbrennt es an der Luft oder in Sauerstoffgas unter glänzendem Funkensprühen ebenfalls zu Oxyduloxyd (S. 515). — Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt das Eisen das Wasser nicht, ausgenommen wenn Luft zugleich mit einwirkt, in der Glühhitze zerlegt es dasselbe, entwickelt Wasserstoff und bildet meistens wieder Eisenoxyduloxyd. — Wenn es mit starken (auch schwachen) wässerigen Säuren (selbst Kohlensäure) in Berührung kommt, so entwickelt es bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff und bildet Eisenoxydulsalz (S. 206). In seinem reinsten Zustande (ohne Oxydgehalt) ist das Eisenoxydul höchst schwierig darzustellen, und man kennt es bis jetzt nur in seinen Verbindungen mit Wasser und Säuren.

§. 798. Mit Wasser bildet das Eisenoxydul das *Eisenoxydulhydrat*, welches durch Niederschlagen aus der Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit reinem Alkali erhalten wird. — Es erscheint beim Fällen als eine weifse flockige Masse, welche sich als solche nicht trocken darstellen läfst; im feuchten Zustande wird es vom Magnet nicht gezogen. Beim Erhitzen in Verbindung mit Wasser wird es schwarz, indem es das Hydratwasser fahren läfst; beim Trocknen wandelt es sich, durch Anziehen des Sauerstoffs, schnell in grünes Oxyduloxyd- und dann in braunes Oxyd-Hydrat um.

§. 799. Mit Säuren bildet das Eisenoxydul die *Eisenoxydulsalze.* Diese sind weifs oder blafsbläulichgrün gefärbt; meistens in Wasser löslich; haben einen herben tintenartigen Geschmack; ziehen an der Luft Sauerstoff an; entziehen vielen leicht desoxydabeln Substanzen Sauerstoff (Gold- und Silber-Salzen, welche metallisch gefällt werden), und wandeln sich in Oxyduloxyd- oder Oxyd-Salze um, unter Abscheidung von Eisenoxyd und basischem Salz (S. 196). Reine und kohlensaure Alkalien fällen sie weifs; der Niederschlag wird schnell grün, dann braun (s. o.); überschüssiges Ammoniak löst das Oxydul zum Theil wieder auf; an der Luft scheidet es sich, indem es sich stärker oxydirt, wieder aus. Phosphorsaures Natron, Cyankalium und Kaliumeisencyanür fällen die Eisenoxydulsalze weifs, der Niederschlag wird an der Luft blau; Kaliumeisencyanid fällt sie dunkelblau. Hydrothionsäure fällt die meisten nicht, besonders bei vorherrschender Säure, mehrere völlig gesättigte neutrale Eisenoxydulsalze fällt sie schwarz, so wie die löslichen Schwefelmetalle sie alle schwarz niederschlagen; der Niederschlag ist in Säuren leicht auflöslich (S. 280). Gallustinktur bewirkt anfangs keine Veränderung, durch Einwirkung der Luft entsteht aber bald ein blauschwarzer Niederschlag. Goldauflösung fällt die verdünnten Eisenoxydulsalzlösungen blau, durch Reduction des feinzertheilten Goldes. — Vor dem Löthrohr mit Borax oder phosphorsaurem Natron erhitzt, werden sie in der äufsern Flamme roth, in der innern Flamme grün; beim Erkalten verschwindet die Farbe zum Theil oder ganz.

## *Eisenoxyduloxyd (Ferrum oxydo-oxydulatum).*

Formel: $FeO, Fe_2O_3$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisenoxydul | = | 439,21 |
| 1 At. Eisenoxyd | = | 978,41 |
| 1 At. Eisenoxyduloxyd | = | 1417,62 |

*Synonyme.* Eisenmohr (Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydum ferroso-ferricum, Aethiops martialis).

Der Eisenmohr wurde 1735 von *Lemery* als Arzneimittel eingeführt. — Es findet sich das Eisenoxyduloxyd sehr häufig natürlich als Magneteisen. — Bildet sich beim Erhitzen des Eisens bis zum Rothglühen (Hammerschlag), oder Weifsglühen, wo es unter lebhaftem Funkensprühen zu Oxyduloxyd verbrennt, auch beim Zusammentreffen von Wasserdämpfen mit glühendem Eisen, ferner bei Berührung der Eisenoxydulsalze mit der atmosphärischen Luft (s. oben).

§. 800. Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet man sich das Eisenoxyduloxyd 1) durch Oxydation des Metalls mit Wasser unter Luftzutritt, bei gewöhnlicher Temperatur. Reine Eisenfeile wird nach *Lemery* in flachen, irdenen, porcellanenen oder gläsernen Gefäfsen einige Linien hoch ausgebreitet, und mit Wasser so bedeckt, dafs dieses noch 2 bis 3 Zoll darüber steht. Unter öfterm Umrühren läfst man das Gemenge einige Monate stehen; trennt das gebildete Oxyduloxyd durch Schlämmen von dem metallischen Eisen und sucht es

durch Einschlagen in vielfach gelegtes, öfters zu erneuerndes Fliefspapier und zuletzt in *gelinder* Wärme möglichst schnell zu trocknen. — *Guibourt* übergiefst reine Eisenfeile mit Wasser in flachen Gefäfsen, neigt diese so, dafs sie nur durch das hängenbleibende Wasser befeuchtet ist. Die Masse erwärmt sich bald, der anfangs erscheinende Rost verschwindet und es bildet sich unter fleifsigem Umrühren binnen einigen Tagen eine beträchtliche Quantität sammtschwarzen Aethiops, der durch Schlämmen u. s. w. gereinigt und schnell getrocknet wird. (Die Arbeit mufs mit beträchtlichen Mengen, wenigstens 8 Pfd., vorgenommen werden.) Da sich der Aethiops beim Trocknen sehr leicht stärker oxydirt, so schlägt *Buchner* vor, ihn mit Weingeist zu waschen, den gröfsten Theil desselben durch Pressen zwischen Löschpapier zu entfernen, und dann den Aethiops dünn ausgebreitet in trockener warmer Luft möglichst schnell auszutrocknen. (Vgl. Rep. f. d. Pharm. Bd. 28. S. 328 und Mag. f. Pharm. Bd. 26. S. 269.) — 2) 10 Theile oxydfreier Eisenvitriol werden in Wasser gelöst, die Auflösung mit 1½ Theil concentrirter, mit Wasser verdünnter, Schwefelsäure vermischt, zum Kochen erhitzt, und so lange tropfenweise Salpetersäure zugesetzt, als noch Entwickelung von salpetriger Säure bemerklich ist (die Flüssigkeit wird anfangs dunkelschmutziggrün, zuletzt gelb). Nach dem Erkalten derselben vermischt man sie mit einer Auflösung von 6 Theilen reinem Eisenvitriol, und schlägt das Ganze mit überschüssigem kohlensaurem Kali oder Natron kalt nieder. Der Niederschlag (ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Eisenoxydul) wird nun in einem eisernen Gefäfse so lange gekocht, bis er seine aufgequollene Beschaffenheit verloren hat, kein Aufbrausen mehr bemerklich ist, und er in ein schweres feines Pulver von schwarzer Farbe verwandelt ist. (Das Eisenoxyd verbindet sich in diesem Fall mit dem Eisenoxydul, unter Austreibung der Kohlensäure.) Es wird ausgewaschen und getrocknet.

Weniger rein und von wechselnder Zusammensetzung erhält man dieses Präparat durch Oxydation des glühenden Metalls durch Wasserdämpfe oder durch partielle Reduction des Oxyds.

*Erklärung.* Wird Eisenfeile, mit Wasser überdeckt, der Luft dargeboten, so oxydirt es sich langsam durch den Sauerstoff der Luft und des Wassers zu Oxyduloxyd. Befeuchtet man das Eisen nur mit Wasser, so oxydirt sich anfangs ein Theil vollständig zu Oxyd, dieses nimmt aber von dem sich später unter Wasserstoffgasentwickelung auf Kosten des Wassers bildenden Oxydul auf und wandelt sich in Oxydul-Oxyd um. Wasserdämpfe oxydiren glühendes Eisen gleich zu Oxyduloxyd (S. 514). Kohlenhaltige Substanzen reduciren Eisenoxyd in der Glühhitze theils partiell, theils vollständig, daher das so erhaltene Produkt ein mit metallischem Eisen und Kohle untermengtes Oxyduloxyd ist.

§. 801. Die *Eigenschaften* des Eisenoxyduloxyds sind: Das natürlich vorkommende (Magneteisen, Lapis Magnes) krystallisirt in regelmäfsigen Octaedern und deren Abänderungen, von eisenschwarzer Farbe und 5,4 spec. Gewicht; das künstlich durch Glühen erhaltene bildet schwarze spröde Blätter oder Schuppen, *Hammerschlag*. Diesem ähnlich ist das durch Wasserdämpfe in der Glühhitze oxydirte Eisen. Beide geben zerrieben ein gräuschwarzes gewichtiges Pulver. — Der auf nassem Wege nach 1) und 2) bereitete Eisenmohr ist aber ein

zartes, sammetschwarzes Pulver. — Das Eisenoxyduloxyd wird vom Magnet gezogen und ist öfters attractorisch, besonders das natürlich vorkommende, zum Theil unter Einflufs der Luft (*natürlicher Magnet*). — Der Hammerschlag ist nach *Mosander* kein gleichförmiges Gemische. Die äufsere Lage ist nach *demselben* ein Gemische von 4 At. Eisenoxydul und 1 At. Eisenoxyd, die innere Lage besteht aus 6 At. Eisenoxydul und 1 At. Eisenoxyd, doch ist dieses Verhältnifs nicht constant. Die Bestandtheile des auf nassem Wege bereiteten Eisenmohrs sind bei gehöriger Bereitung dieselben, doch kann das Verhältnifs (bei 1) leicht abweichen. Auch enthält derselbe immer Wasser; denn es bildet das Eisenoxyduloxyd mit Wasser ein Hydrat, *Eisenoxyduloxydhydrat,* welches auch durch Niederschlagen der Eisenoxyduloxydsalze mit Alkalien oder Niederschlagen der Oxydulsalze und Aussetzen an die Luft (s. o.) als ein schmutzig-grüner Präcipitat erhalten wird. Dieses verwandelt sich schnell in braunes Oxydhydrat, langsamer der auf nassem Wege bereitete Aethiops martialis.

*Prüfung.* Es mufs ein rein schwarzes, zartes magnetisches Pulver seyn, das sich in verdünnter Salz- und Schwefel-Säure ohne Gasentwikkelung schnell leicht vollständig zu einer gelben oder grünlich-gelben Flüssigkeit auflöst, die Auflösung darf durch Hydrothionsäure nicht verändert werden. Der auf nassem Wege *gut* bereitete Aethiops ist weit leichter löslich in Säuren als der auf trockenem Wege erhaltene, und möchte aus dem Grunde als Arzneimittel letzterem vorzuziehen seyn; auch ist die *Lemery'sche* die ursprüngliche Vorschrift dieses Mittels. Beim Glühen an der Luft verwandelt es sich in gelbes Oxyd. Die übrige Prüfung ist wie bei Eisen (S. 513).

*Anwendung.* Der Magneteisenstein war ehedem officinell; dient vorzüglich zum Ausbringen auf Eisen. Der Eisenmohr wird wie Alkohol limaturae Martis (S. 513 und 514) gebraucht.

§. 802. Mit Säuren bildet das Eisenoxyduloxyd die *Eisenoxyduloxydsalze.* Diese sind meistens dunkler grün gefärbt als die Oxydulsalze, ins Gelbe und Braune, oder blau, auch braun; sie ziehen zum Theil ebenfalls noch Sauerstoff an, und gehen in Oxydsalze über; desoxydirende Substanzen, wie Hydrothionsäure, mehrere Metalle u. s. w., verwandeln sie in Oxydulsalze. Das Oxyduloxyd zerfällt leicht in Oxydul und Oxyd, wenn die Salze mit Stoffen in Berührung kommen, die nur eines von beiden anziehen. Daher reagiren sie zum Theil wie die Oxydsalze (S. 519), unterscheiden sich aber von ihnen, dafs sie durch reine Alkalien *grün,* und durch reine lösliche Cyanmetalle, so wie durch Kaliumeisencyanid *blau* gefällt werden. Kohlensaurer Kalk trennt das Eisenoxyd von Eisenoxydul. Er schlägt, wenn er mit einem Eisenoxyduloxydsalz gekocht wird, ersteres als basisches Salz nieder, letzteres bleibt aufgelöst; *Fuchs.*

*Eisenoxyd* (*Ferrum oxydatum fuscum*), Formel: $Fe_2 O_3$,

| | |
|---|---|
| 2 At. Eisen | = 678,41 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. Eisenoxyd | = 978,41 |

und

*Eisenoxydhydrat* (*Ferrum oxydatum hydratum*), Formel: $2 Fe_2 O_3 + 3 H_2 O$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Eisenoxyd | = 1956,82 |
| 3 At. Wasser | = 337,44 |
| 1 At. Eisenoxydhydrat | = 2294,26 |

*Synonyme.* Eisensafran (Oxydum ferricum, Crocus Martis). Das Hydrat wird fälschlich kohlensaures Eisenoxyd (Ferrum carbonicum, Carbonas Ferri) genannt.

Das rothe Eisenoxyd war schon *Geber* im 8ten Jahrhundert bekannt. — Es findet sich als Eisenglanz und Rotheisenstein. — Das Hydrat als Brauneisenstein und Gelbeisenstein.

§. 803. Man erhält das Eisenoxyd durch starkes Glühen von reinem Eisenvitriol in bedecktem Tiegel. — Im unreinen Zustande erhält man das Eisenoxyd bei Bereitung des rauchenden Vitriolöls. Dieser Rückstand heifst *Caput mortuum Vitrioli, Colcothar, englisch Roth, Juwelierroth.* Er enthält noch etwas Schwefelsäure und die fremden Metalle des käuflichen Vitriols.

Das Hydrat des Eisenoxyds erhält man durch Fällung der wässerigen Lösung des Eisenchlorids mit Ammoniak und Auswaschen des Präcipitats; fällt man ein Eisenoxydsalz mit einem Alkali im Ueberschufs, so verbindet sich ein Theil des Fällungsmittels mit dem Niederschlag, ist das Eisensalz im Ueberschufs vorhanden, so ist der Niederschlag gemengt mit basischem Salz.

§. 804. Die *Eigenschaften* des Eisenoxyds sind: Das natürliche findet sich in stahlgrauen oder eisenschwarzen Krystallen, deren Kernform ein Rhomboeder ist (*Eisenglanz*, gibt, gerieben, ein purpur- oder violett-rothes Pulver); oder in strahlig- oder faserig-krystallinischen und dichten Massen von braunrother Farbe (*Rotheisenstein*, gibt ein blutrothes Pulver). Specifisches Gew. 5, bis 5,22. Das künstliche ist ein braunrothes Pulver (über rhomboedrische Krystalle des Eisenoxyds durch Kunst gebildet s. *Poggendorff's* Annalen Bd. 15. S. 630), welches beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird (zuweilen erhält man es schwarz). Geschmacklos, unlöslich in Wasser; nicht magnetisch. — Das natürliche Hydrat hat zur Kernform den Würfel, kommt in braunen oder gelben Tafeln, haarförmig krystallisirt u. s. w. vor, von 4,0 spec. Gewicht. Das künstliche ist eine zusammenhängende, im Bruch glänzende rothbraune Masse, geschmacklos. — In der Hitze verliert es leicht sein Wasser, und verglimmt beim fernern Erhitzen, ohne an Gewicht abzunehmen, wobei es an seiner Auflöslichkeit in Säuren verliert. In starker Weifsglühhitze wird Eisenoxyd partiell desoxydirt; Wasserstoff reducirt es schon unter der Glühhitze, *Magnus* (S. 513) und Kohle in der Weifsglühhitze vollständig.

*Prüfung auf Reinheit.* Das Oxyd und Oxydhydrat müssen sich in Salzsäure, ersteres langsamer beim Erwärmen, letzteres schneller (auch

in mäfsig concentrirter Essigsäure), ohne Aufbrausen zu einer braungelben Flüssigkeit ohne Rückstand auflösen; die mit Säure übersättigte Auflösung darf durch Hydrothionsäure nicht dunkel gefärbt werden, sie gibt damit einen gelben Niederschlag von Schwefel, wobei das Oxyd in Oxydul übergeht; Chlorbarium darf keinen weifsen Niederschlag hervorbringen, und Kaliumeiseneyanid keinen blauen; die neutrale, mit bernsteinsaurem Natron oder Ammoniak vollkommen gefällte und filtrirte Flüssigkeit darf auf Zusatz von Alkalien keinen Niederschlag geben. Im übrigen mufs die Auflösung die allgemeinen Eigenschaften der Eisenoxydsalze besitzen. Die natürlich vorkommenden Eisenoxyde, so wie der Eisenrost, enthalten häufig etwas Ammoniak.

*Anwendung.* Das Eisenoxyd wird für sich jetzt selten als Arzneimittel angewendet. *Bunsen* und *Berthold* haben das frischgefällte Eisenoxydhydrat kürzlich als Gegengift der arsenigen Säure empfohlen. — Es mufs zu diesem Zwecke am besten (mit Ammoniak aus Eisenchloridlösung gefällt und nach dem Auswaschen) im feuchten Zustande in den Officinen vorräthig gehalten werden. — Dient in der Pharmacie zur Darstellung mehrerer Eisenoxydsalze, wozu das Hydrat dem wasserleeren Oxyd weit vorzuziehen ist.

§. 805. Mit Säuren bildet das Eisenoxyd die *Eisenoxydsalze.* Diese bilden sich nach S. 515 und 517 durch längeres Aussetzen vieler Eisenoxydul- und Oxyduloxydsalze an die Luft; oder wenn dieselben mit Salpetersäure erhitzt werden, oder durch Auflösen des Oxyds und Oxydhydrats in Säuren. Die Affinität des Eisenoxyds zu den Säuren ist geringer, als die des Oxyduls; da das Oxyd 3 At. Sauerstoff enthält, so bedarf 1 At. desselben 3 At. einer Säure, um ein neutrales Salz zu bilden. Die Eisenoxydsalze sind braun oder gelb gefärbt, auch weifs, die Metallsalze sind meistens in Wasser löslich, nur zum Theil krystallisirbar, schmecken herber tintenhaft als die Oxydulsalze, sie verwandeln sich durch Kochen mit viel Wasser in basische und sehr saure Salze, die basischen sind unlöslich oder schwerlöslich in Wasser. Hydrothionsäure, Zinnchlorür, mehrere Metalle u. s. w. verwandeln sie in Oxydulsalze. Die Lösungen der Eisenoxydsalze werden durch reine und kohlensaure Alkalien und durch auflösliche Cyanmetalle braungelb gefällt. Kohlensaurer Kalk und Baryt schlagen schon in der Kälte das Oxyd als basisches Salz vollständig nieder. Kohlensaure fixe Alkalien lösen den erstentstandenen Niederschlag in der Kälte wieder auf, in der Wärme erfolgt Zersetzung und Fällung des Eisenoxyds. Essigsaure Alkalien im Ueberschufs mit Eisenoxydsalzen gemischt, verursachen keinen Niederschlag, beim Kochen zerlegt sich aber die Mischung unter vollständiger Fällung des Eisenoxyds als basisches Salz, was sich in der Kälte zum Theil oder ganz wieder löst. Alle nicht flüchtige, in Wasser lösliche organische Stoffe verhindern die Fällung des Eisenoxyds; *Rose.* Schwefelblausäure und Mohnsäure, so wie deren Salze färben sie blutroth. Kaliumeisencyanür fällt sie dunkelblau, Kaliumeisencyanid färbt sie braunroth (Unterschied von den Oxyduloxydsalzen S. 517); phosphorsaure und arsensaure Alkalien fällen sie weifs. Gallustinktur fällt sie

blauschwarz; auflösliche Schwefelmetalle fällen die neutralen Lösungen schwarz, der Niederschlag verschwindet auf Zusatz von stärkern Säuren. Bernsteinsaure Alkalien schlagen sie braunroth, und benzoesaure Alkalien braun oder fleischfarben nieder. Vor dem Löthrohr verhalten sich die Eisenoxydsalze wie die Eisenoxydulsalze (S. 515).

## *Eisen und Stickstoff.*

Ueber stickstoffhaltiges Eisen. (S. auch S 226.)

*Salpetersaures Eisenoxydul*, $FeO, N_2O_5$ (Ferrum nitricum oxydulatum, Nitras ferrosus) wird erhalten durch Auflösen des Eisens oder Schwefeleisens in sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte, oder man fällt eine Lösung von neutralem salpetersaurem Kupferoxyd durch metallisches Eisen. Eine wegen Stickoxydgehalt zuweilen braune Flüssigkeit, die sehr leicht zerlegt wird und sich in Oxydsalz umwandelt. Auch die durch Auflösen von einfach Schwefeleisen in verdünnter Salpetersäure erhaltene blafsgrüne Lösung ist sehr leicht zerlegbar. Besser und haltbarer bereitet man das Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft. Man löst gleiche Atomgewichte Eisenvitriol und salpetersauren Baryt (S. 406) oder salpetersauren Kalk (S. 417), jedes für sich in so wenig als möglich kaltem Wasser, vermischt beide Lösungen; es bildet sich Schwerspath oder Gyps und salpetersaures Eisenoxydul, welches man durch Filtriren vom Niederschlag trennt und in gelinder Wärme im Wasserbad zur Krystallisation abdampft. — Hellgrüne, dem Eisenchlorür ähnliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und sehr leicht zerlegbar durch Hitze. — Wird in neuern Zeiten als äufserliches Mittel gegen Brandschäden u. s. w. angewendet.

*Salpetersaures Eisenoxyd*, $Fe_2O_3, 3N_2O_5$ (Ferrum nitricum oxydatum, Nitras ferricus) bereitet man durch Auflösen des Eisens, besser Eisenoxyds, in Salpetersäure in der Wärme. Eine fast farblose Flüssigkeit, die beim Erwärmen rothbraun wird und beim Verdampfen meistens eine braune unkrystallisirbare Masse hinterläfst. Nach *Vauquelin's* und *Geiger's* Versuchen erhält man es bei etwas vorherrschender Säure in farblosen, vierseitigen Säulen, oder als eine kaum gefärbte strahlig-krystallinische Masse, die an der Luft zerfliefslich und leicht löslich in Wasser und Weingeist ist; beim Erwärmen zergehen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit, eben so färbt sich die Lösung beim Erwärmen braun (s. o.). Die neutrale Lösung wird leicht beim Erhitzen zersetzt, es scheidet sich basisches Salz aus. — In neuester Zeit wird dieses Salz gegen chronische Diarrhöen angewendet. Dient auch zur Darstellung der *Stahl'schen* Eisentinktur.

## *Eisen und Chlor.*

a) *Eisenchlorür* (*Chloretum ferrosum*). Formel: $FeCl_2$. Mit Wasser verbunden: *Wasserhaltiges Eisenchlorür.* Formel: $FeCl_2 + 4$ aq.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisen | = | 339,21 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Eisenchlorür | = | 781,86 |
| 4 At. Wasser | = | 449,92 |
| 1 At. wasserhaltiges Eisenchlorür | = | 1231,78 |

*Synonyme.* Einfach Chloreisen, Chloreisen im Minimum (Ferrum chloratum). — Des wasserhaltigen: salzsaures Eisenoxydul (Ferrum muriaticum oxydulatum, Hydrochloras seu Murias ferrosus).

*D'Ayen* und *John Davy* beobachteten zuerst das Eisenchlorür. — Das wasserhaltige Eisenchlorür ist schon längst bekannt.

§. 806. Das wasserfreie Eisenchlorür erhält man, wenn über in einem Flintenlauf glühendes Eisen (Eisendraht) trokkenes salzsaures Gas geleitet wird. — Es besteht aus zarten, weifsen, atlasglänzenden Blättchen. Im etwas unreinen Zustande ist es eine feste, grau- und bunt-fleckige Masse von blätterigem Gefüge. Schmilzt in der Rothglühhitze, verflüchtigt sich bei Ausschlufs von Luft und Wasser nur in starker Glühhitze. — Das wasserhaltige Eisenchlorür erhält man durch Auflösen des Eisens in Salzsäure und Krystallisiren der gesättigten, filtrirten Auflösung. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in blafsgrünen, geraden rhombischen Säulen, mit abgestumpften Randkanten (oft tafelartig oder in rhombischen Octaedern), welche einen herben eisenhaften Geschmack haben. — Die Krystalle zerfliefsen an der Luft, sind sehr leicht löslich in Wasser, erfordern bei gewöhnlicher Temperatur kaum das gleiche Gewicht; das Salz und die Lösung ziehen noch schneller Sauerstoff aus der Luft an, als schwefelsaures Eisenoxydul, und setzen Eisenoxyd ab. Es ist auch in Weingeist löslich.

Die *Prüfung auf Reinheit* geschieht wie bei Eisenvitriol (S. 529).

*Anwendung.* Die weingeistige Lösung dieses Salzes ist die *salzsaure Eisentinktur; Tinct. Ferri muriatici; Tinct. Ferri salita.*

b) *Eisenchlorid (Chloretum ferricum).* Formel: $Fe_2 Cl_6$. Mit Wasser verbunden: *Wasserhaltiges Eisenchlorid.*

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Eisen | = | 678,41 |
| 6 At. Chlor | = | 1327,95 |
| 1 At. Eisenchlorid | = | 2006,36 |

*Synonyme.* Anderthalb Chloreisen, Chloreisen im Maximum, Eisenblumen (Ferrum sesquichloratum, Sesquichloretum seu Sub-Bichloretum Ferri). Mit Wasser verbunden: Salzsaures Eisenoxyd (Ferrum muriaticum oxydatum, Hydrochloras seu Murias ferricus).

Die Darstellung des Eisenchlorids war schon im 17. Jahrhundert bekannt.

§. 807. Das Eisenchlorid bildet sich in reichlicher Menge beim Erhitzen von Eisendraht in trockenem Chlorgas. Man erhitze in einem langhalsigen trocknen Glaskolben oder einer weiten Glasröhre einige Unzen Eisendraht bis auf etwa 100° R., und leite dann durch concentrirte Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas zu. Unter theilweisem Erglühen bildet sich Eisenchlorid als Dampf, der sich am kältern Raum, in vorgelegten Medicingläsern u. s. w., krystallinisch ablagert. — Man erhält es auch weniger vortheilhaft beim Erhitzen des Eisenchlorürs unter Luftzutritt in einer geräumigen Retorte. Eisenchlorid sublimirt und Eisenoxydul bleibt zurück. Oder durch Sublimation des zur Trockne verdampften wasserhaltigen Eisenchlorids in einer Retorte; es verflüchtigt sich anfangs wässerige Salzsäure mit etwas wasserhaltigem Eisenchlorid, dann Eisenchlorid, und als Rückstand bleibt eine basische Verbindung. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es sublimirt in braunen,

halb metallischglänzenden Tafeln, oder in Blättchen, die zum Theil prächtig regenbogenfarbig oder pfauenschweifig angelaufen sind; schmeckt sehr herb, erwärmend, eisenhaft; ist in geringer Hitze, etwas über dem Kochpunkt des Wassers, jedoch unter theilweiser Zersetzung, flüchtig. — Zerfliefst sehr schnell an der Luft, und löst sich leicht unter Erwärmung in wenig Wasser. Ist in Weingeist und Aether leicht löslich.

Das wasserhaltige Eisenchlorid erhält man auch durch Auflösen des Eisenoxyds oder Oxydhydrats in Salzsäure. Oder wasserhaltiges Eisenchlorür (S. 521) wird mit ½ Aeq. Salzsäure versetzt, die erhitzte Flüssigkeit durch Salpetersäure in Eisenchlorid umgewandelt, und im Wasserbade zur Krystallisation oder zur Trockne verdampft. Man löst Eisen in Salzsäure auf, versetzt die gesättigte Auflösung mit der Hälfte der zur Auflösung verwendeten Salzsäure; erhitzt sie in einem sehr geräumigen gläsernen, porcellanenen u. s. w. Gefäfse, und setzt in kleinen Portionen Salpetersäure zu, so lange Aufbrausen und Entwickelung von rothen Dämpfen entsteht, wozu ungefähr die Hälfte des aufgelösten Eisens concentrirte, oder 1½ verdünnte erfordert werden. Häufig entsteht auf einmal heftige gegenseitige Einwirkung, die Flüssigkeit schäumt sehr stark, und läuft nicht selten auch aus geräumigen Gefäfsen über. Daher man bei dieser Arbeit immer ein Gefäfs zum Auffangen derselben in der Nähe haben mufs. Es ist gut, diesen Moment abzuwarten, weil jetzt bei hinreichender Salpetersäure alles Eisen vollkommen oxydirt seyn wird. Hat sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Eisenoxyd getrübt, welches der Fall seyn wird, wenn zu wenig Salzsäure zugesetzt wurde, so versetzt man sie damit, bis sie sich wieder aufhellt, und dampft sie, bei zuletzt anzuwendender sehr gelinder Hitze, unter beständigem Rühren, so weit ab, bis ein Tropfen der erhitzten Flüssigkeit, auf ein kaltes Metall gebracht, beim Erkalten fest wird; sollte sich hierbei, durch zu stark angewendete Hitze, etwas Salz zerlegt haben, und eine Probe, in Wasser geworfen, viel Eisenoxyd absetzen, so mufs wieder concentrirte Salzsäure zugesetzt, und aufs Neue gelinde verdampft werden. Oder man leitet so lange Chlorgas in die Auflösung, als dieses absorbirt wird, und verfährt wie vorher. Die Masse wird schnell in einem trocknen Mörser zerrieben und in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Will man Krystalle haben, so lasse man das Salz an feuchter Luft zerfliefsen, welches aber durchaus kein Oxyd hiebei absetzen darf. Aus dem Grunde soll die Flüssigkeit nur in gelindester Wärme so weit verdunstet seyn, bis die helle, dick syrupartige, beim Erkalten nach und nach zu einer krystallinischen, aus gelben Nadeln bestehenden Masse erstarrt. (Bei einem Versuch schien mir das Sonnenlicht diese Krystallbildung sehr zu befördern, *Geiger*.) Das wieder Zerflossene stellt man in gelinde Wärme, in die Dörre, im Winter in die Nähe des Stubenofens u. s. w., so bilden sich in 8 bis 14 Tagen Krystalle; *Schmidt*. — Die Salzsäure verbindet sich beim Digeriren mit Eisenoxyd zu Eisenchlorid und Wasser. Salpetersäure und Salzsäure bilden Chlor, was sich mit dem Chlorür zu Chlorid verbindet. — Das wasserhaltige Eisenchlorid krystallisirt in durchsichtigen, orangefarbenen, ungleich sechsseitigen Tafeln, oder erstarrt zu einer blafsgelben, zart faserigen, strahlig-krystallinischen Masse. — Zerfliefst sehr leicht an der Luft; das an der Luft zerflossene heifst *salzsaure Eisenoxydflüssigkeit, Eisenöl (Liquor ferri muriatici oxydati, Liquor Sesquichloreti Ferri, Oleum Mar-*

*tis, Liquor stypticus Lofi*). Eine braungelbe Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, und 1,5 specifischem Gewicht. (Die übrigen Eigenschaften s. o.) Die Lösung nimmt noch mehr, besonders frischgefälltes Eisenoxydhydrat auf, und färbt sich dunkelroth, ohne sich zu trüben; diese Verbindung schmeckt wenig eisenhaft, und wird weder durch Wasserzusatz noch Erhitzen zersetzt, wohl aber beim Verdampfen. Etwas Säurezusatz bewirkt Fällung eines unlöslichen basischen Salzes. Kaliumeisencyanür fällt daraus einen dunkel bläulich-grünen Niederschlag. Mehr Zusatz von Eisenoxyd bewirkt Bildung eines basischen unlöslichen Salzes; *Phillips*. — Weinsteinsäure zerlegt auch das Eisenchlorid.

*Prüfung*. Die Auflösung mufs mit einem Ueberschufs von Kreide vermischt und filtrirt beim Vermischen mit einem löslichen Schwefelmetall klar und farblos bleiben, entsteht ein schwarzer Niederschlag, so enthielt sie noch Eisenchlorür (Oxydul), was durch rothes Blutlaugensalz entdeckt wird.

*Anwendung*. Die Lösung des Eisenchlorids wird für sich innerlich gegeben. Darf nicht mit gerbestoffhaltigen Substanzen und anderen, welche zerlegend auf die Eisenoxydsalze einwirken, vermischt werden (S. 519). — Dient in der Pharmacie zur Bereitung des Eisenoxyds, eisenhaltigen Salmiaks, des eisenhaltigen Aethers etc.

## *Eisenchlorid-Chlorammonium (Chloretum ferricum cum Chloreto ammonico).*

*Synonyme*. Salzsaures Eisenoxyd-Ammoniak, eisenhaltige Salmiakblumen (Ammoniacum muriaticum martiatum, Flores salis Ammoniaci martiales, Hydrochloras seu Murias ammonicus cum Sesquichloreto Ferri).

Der eisenhaltige Salmiak wurde bereits im 15ten Jahrhundert von *Basilius Valentinus* angeführt.

§. 808. Man bereitet das Eisenchlorid-Chlorammonium auf mehrere Arten. Ehedem wurde Eisenfeile, Blutstein u. s. w. mit Salmiak sublimirt. Jetzt sublimirt man ein Gemenge von Salmiak und Eisenchlorür. Auf 1 Theil Eisenfeile, welche durch hinreichende Salzsäure zu Eisenchlorür aufgelöst wurde, werden 12 Theile Salmiak genommen. Der Salmiak wird in Wasser gelöst und mit dem Eisensalz zur Trockne verdampft, das trockene Salz wird in einer Retorte bei nach und nach verstärktem Feuer sublimirt, bis zuletzt bei starker Glühhitze nichts mehr aufsteigt. Der Sublimat wird gleichförmig zerrieben und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Oder man dampft ein Gemische von 16 Theilen Salmiak und 1 Theil Eisenchlorid, in Wasser gelöst, zur Trockne ab, und verwahrt das trockene Salz in gut verschlossenen Gefäfsen. — Durch Krystallisation erhält man es nach *Roloff*, von *Geiger* etwas abgeänderten Vorschrift, wenn 1 Theil trockenes Eisenchlorid, in der kleinsten Menge Wasser gelöst, mit 3 Theilen Salmiak und 6 Theilen Wasser, in einem nach Verhältnifs der angewendeten Menge mehr hohen als weiten Cylindergefäfs, zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit um ⅓ oder so lange bei gelindem Kochen verdunstet wird, bis die anfangs trübe Lösung sich wieder in der Hitze aufhellt. Man läfst jetzt *ganz langsam* erkalten. Die Lösung des Eisenchlorids mufs ganz klar seyn, darf aber keine freie Säure enthalten. — Die Krystalle wäscht man am besten mit etwas wässerigem Weingeist und trocknet sie auf Druckpapier an trockner Luft. — Die davon abgegossene Flüssigkeit kann

aufs Neue, mit etwas Salmiak versetzt, auf die angeführte Art zu Eisensalmiak benutzt werden. Um die Menge des zuzusetzenden Salmiaks zu wissen, darf man nur die erhaltenen Krystalle wiegen, sie enthalten, bei genauem Verfahren nach der Vorschrift, im Hundert 5,125 Eisenchlorid. Wonach die Menge des zur Flüssigkeit zuzusetzenden Salmiaks leicht zu berechnen ist, um das oben angegebene Verhältnifs von 1 trockenem Eisenchlorid und 3 Salmiak zu erhalten. — Die neueste preufsische Pharmacopöe schreibt auf 8 Theile Salmiak 1½ Theile Eisenöl (S. 522) vor und läfst das in Wasser gelöste Gemische krystallisiren.

*Erklärung.* Wenn Eisen oder Eisenoxyd mit Salmiak sublimirt wird, so bildet sich auf Kosten des Letztern Eisenchlorid; es entweicht Ammoniak, daher die ältere Methode immer mit vielem Verlust verknüpft ist. — Wird Eisenchlorür mit Salmiak erhitzt, so verwandelt sich dasselbe nach S. 521 in Eisenchlorid und Eisenoxydul, ersteres steigt mit Salmiak auf. Die Bildung des Eisenchlorids geht aber erst bei vermehrter Hitze vor, und es steigt darum anfangs fast unveränderter Salmiak auf, welcher erst bei stärkerer Hitze immer mehr und mehr mit Chloreisen vermengt erscheint. Daher durch Sublimation kein gleichförmiges Präparat erhalten wird, und es deshalb zerrieben werden mufs. Durch Abdampfen einer Eisenchlorid-haltigen Salmiaklösung zur Trockne erhält man, so wie durch Sublimation, immer nur ein Gemenge beider Salze. Sie vereinigen sich aber durch Krystallisation zu einem, wiewohl losen, chemischen Gemische, welches nach dem Mengenverhältnifs des angewendeten Salmiaks und Eisenchlorids immer verschieden und nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt ausfällt.

§. 809. Die *Eigenschaften* des eisenhaltigen Salmiaks sind auch nach der Bereitungsart verschieden. Der durch Sublimation erhaltene ist eine feste, strahlige Masse, welche schichtweise ungleich gefärbt ist, von Blafsgelb bis Dunkelbraungelb. Der eingedickte ist eine gelbe Salzmasse. — Durch Krystallisation erhält man durchscheinende Rhomboeder, welche nach dem Gehalt an Eisenchlorid mehr oder weniger stumpf oder spitz sind, und von hell orange bis dunkel granatroth gefärbt erscheinen; nur die letztern sind brauchbar. — Die Bestandtheile weichen nach der Bereitungsart ab, die nach oben angegebener Vorschrift erhaltenen Krystalle enthalten im Hundert 5,125 Eisenchlorid. Das durch Sublimation oder Abdampfen zur Trockne erhaltene Gemenge wird an der Luft feucht. Die Krystalle sind luftbeständig.

Die *Prüfung* des Salzes erhellt aus dem bisher Angeführten.

*Medicinische Anwendung.* Der Eisensalmiak wird in Pulver- und Pillenform und Mixturen gegeben. Es gilt von demselben, was bei den Eisenoxydsalzen erwähnt wurde. — Er ist Bestandtheil der *Tinct. Martis aperitiva* seu *Aroph Paracelsi.*

Die Verbindungen des *Broms* mit *Eisen* sind denen des Chlors mit Eisen sehr ähnlich. Bis jetzt aber ist keine derselben officinell.

## *Eisen und Iod.*

***Eiseniodür (Iodetum ferrosum).*** Formel: $Fe\,I_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisen | = | 339,21 |
| 2 At. Iod | = | 1579,50 |
| 1 At. Eiseniodür | = | 1918,71 |

*Synonyme.* Einfach Iodeisen (Ferrum iodatum).

§. 810. Iod und Eisen verbinden sich leicht unter starker Wärme-Entwickelung zu *Eiseniodür,* einer braunen Masse, die in der Rothglühhitze schmilzt und in höherer Temperatur sich verflüchtigt.

In Wasser löst es sich leicht zu wasserhaltigem Eiseniodür. (Die Bereitung dess. s. S. 362.) Die blafsgrüne Flüssigkeit wird zur Krystallisation verdampft, wo tafelartige grüne Krystalle erhalten werden, von herbem Eisengeschmack, die wohl mit dem wasserhaltigen Eisenchlorür (S. 521) isomorph und demselben gleich zusammengesetzt sind. An der Luft verhält sich die Lösung wie Eisenchlorür. — Wird in neuester Zeit äufserlich und innerlich als Arzneimittel angewendet. — Dient auch in der Pharmacie zur Bereitung des Iodkaliums (S. 362). — Das dem Eisenchlorid (S. 521) ähnliche *Eiseniodid,* $Fe_2I_6$, ist bis jetzt nicht officinell.

*Iodsaures Eisenoxydul,* $FeO, I_2O_5$, wird erhalten, wenn zu einer wässerigen Lösung des Eisenvitriols iodsaures Kali gebracht wird. Anfangs entsteht keine Trübung, bei hinlänglichem Zusatz von iodsaurem Kali fällt aber ein schmutzig fleischfarbener Präcipitat nieder, der iodsaures Eisenoxydul ist. Dieses schmeckt herb eisenhaft, ist in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in Eisenvitriollösung. Die wässerige, so wie die vitriolhaltige Lösung trübt sich beim Erhitzen. Es entwickeln sich violette Ioddämpfe, und ein gelbbrauner Niederschlag, *basisch iodsaures Eisenoxyd,* fällt heraus. Eben so verhält sich die von dem fleischfarbenen Niederschlag abfiltrirte braune Flüssigkeit beim Erhitzen.

*Iodsaures Eisenoxyd,* $2Fe_2O_3, 3I_2O_5$, erhält man am besten durch Niederschlagen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd (s. u.) mit iodsaurem Natron; auch durch Fällen von Eisenchlorid mit iodsaurem Kali. — Ein weifses Pulver von herbem Eisengeschmack, ziemlisch schwerlöslich in Wasser; ein Theil erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 500 Theile. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen bräunlich und trübt sich schwach. In Eisenchloridlösung ist das Salz viel löslicher; daher bei der Bereitung von letzterm kein Ueberschufs vorhanden seyn darf. — Beim Erhitzen an der Luft entwickeln diese Salze Ioddämpfe und Sauerstoff und hinterlassen Eisenoxyd. Mit verbrennlichen Körpern erhitzt verpuffen sie mit violetter Flamme. — Seit Kurzem fängt man an, das iodsaure Eisenoxyd als Arzneimittel zu gebrauchen.

## *Eisen und Schwefel.*

§. 811. Das Eisen bildet mit Schwefel vorzüglich drei Verbindungsstufen: *Eisensulfür, Eisensulfid* und *Eisenpersulfid.* — (Nach *Arfwedson* gibt es noch zwei niedrigere Schwefelungsstufen des Eisens: *achtel Schwefeleisen* (*erstes Eisenuntersulfuret, Berz.*), $Fe_8S$, wird erhalten, wenn Wasserstoffgas über in einer Röhre glühendes basisch schwefelsaures Eisenoxydul geleitet wird; — *halb Schwefeleisen* (*zweites Eisenuntersulfuret, Berz.*), $Fe_2S$, erhält man auf gleiche Weise durch Zersetzung von einfach schwefelsaurem Eisenoxydul mit Wasserstoffgas. — Schwarzgraue Pulver, welche durch Druck Metallglanz annehmen und, mit Säuren übergossen, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Hydrothionsäure entwickeln.)

*Eisensulfür* (*Sulphuretum ferrosum*). Formel: FeS.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisen | = | 339,21 |
| 1 At. Schwefel | = | 201,17 |
| 1 At. Eisensulfür | = | 540,38 |

*Synonyme.* Einf. Schwefeleisen, Eisensulfuret, *Berz.* (Ferrum sulphuratum).
Kommt natürlich vor im Leberkies, Magnetkies. — Bildet sich beim Glühen von Stabeisen und Schwefel.

§. 812. Man erhält das einfach Schwefeleisen, wenn gleiche Atomgewichte Schwefel und Eisen geglüht werden. 2 Theile Schwefel und 3 Theile Eisenfeile (*Turte* schlägt anstatt der Eisenfeile feine Drahtabgänge oder Gufseisenbohrspäne [?] vor) werden gemengt und möglichst schnell in einem bedeckten Tiegel oder einem Glaskölbchen bis zum Glühen erhitzt, die Verbindung erfolgt unter Feuerentwickelung (Nebenprodukt bei der Darstellung des Antimons); oder man wirft auf 3 Theile in einem Tiegel glühende Eisenfeile 2 Theile Schwefel. — Nach *Gahn* bringt man eine Eisenstange zum Weifsglühen und taucht das glühende Ende in einen Tiegel von Gufseisen, worin Schwefelstücke sind. Es bildet sich unter Feuerentwikkelung Schwefeleisen, das abfliefst. Man erhitzt die Stange aufs Neue, wirft Schwefel in den Tiegel und fährt fort, bis der Tiegel angefüllt ist. Man erhält aber nach *Berzelius* auf die angeführten Arten meistens nur Gemenge oder Gemische von einfach und doppelt Schwefeleisen oder auch niedern Schweflungsstufen. Will man ganz reines einfach Schwefeleisen bereiten, so müssen dünn zerschnittene Eisenplatten mit Schwefel in einem verschlossenen Gefäfse zum Glühen erhitzt und diese Hitze so lange unterhalten werden, bis aller überschüssige Schwefel verflüchtigt ist, wobei aber das gebildete Schwefeleisen nicht zum Schmelzen kommen darf. Das Schwefeleisen wird vom unveränderten Eisen getrennt. — Schwefel und Eisen haben gegenseitig grofse Affinität, daher die Feuerentwickelung bei ihrer Vereinigung in der Hitze. Es lafst sich nach *Evans* selbst eine dicke glühende *Stabeisenplatte* mit einem Stück Schwefel durchbohren (vergl. Mag. f. Pharm. Bd. 7. S. 58). *Stahl* verhält sich eben so; ist aber das Eisen mit mehr Kohlenstoff vermischt, wie im *Gufseisen,* so wird es vom Schwefel schwer angegriffen, daher lassen sich viele Schwefelverbindungen, Schwefelkohlenstoff (S. 329), Schwefellebern (S. 367) und selbst Schwefeleisen, in gufseisernen Gefäfsen bereiten, ohne dafs letztere angegriffen werden, was ein grofser Vortheil für viele pharmaceutische Arbeiten ist.

Wird Schwefel und Eisen, mit Wasser gemengt, erhitzt, so entsteht ein Hydrat des Schwefeleisens, mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt. Man erhält ein solches, wenn ein Gemenge von 2 Theilen Schwefel und 3 Theilen Eisenfeile mit Wasser zu dünnem Brei angerührt, in einem Glaskolben erhitzt wird. Es erfolgt lebhafte Einwirkung. Die Masse erhitzt sich ohne weitere Erwärmung sehr stark (im Grofsen geht die Erhitzung bis zum Entzünden; — künstliche feuerspeiende Berge) und wird schwarz. — Eine ähnliche, aber reinere Verbindung ist der schwarze Niederschlag, welchen Hydrothionsäure oder auflösliche Schwefelmetalle mit Eisensalzen liefern.

§. 813. Das einfach Schwefeleisen hat folgende *Eigenschaften:* Der Magnetkies ist gelb ins Braunrothe, krystallisirt in sechsseitigen Säulen und deren Abänderungen; von 4,5 specifischem Gewicht (enthält nach *Stromeyer* mehr als 1 At. Schwefel und kann nach *Berzelius* als eine Verbindung von 6 At. einfach + 1 At. doppelt Schwefeleisen angesehen werden). Das künstliche ist grau, ins Schwarze ziehend (reinstes einfach Schwefeleisen ist nach *Berzelius* gelblich), metallglänzend, oft pfauenschweifig angelaufen. Das auf nassem Wege bereitete ist ein schwarzes Pulver. Schmilzt in starker

Weifsglühhitze und zersetzt sich nicht in verschlossenen Gefäfsen. Unlöslich in Wasser. Der durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit Hydrothionsäure erhaltene Niederschlag ist aber im Moment seiner Bildung in reinem, nicht salzhaltigen Wasser etwas löslich und färbt es grün. Ist magnetisch. — Dafs es häufig etwas doppelt Schwefeleisen enthält und dem Magnetkies ähnlich zusammengesetzt ist, und das auf nassem Wege dargestellte schwefelsaures Eisenoxydul enthält, s. o. — Es verwittert zum Theil an feuchter Luft (das von *Geiger* durch Glühen in Medicingläsern dargestellte verwitterte in 10 Jahren noch nicht, und zeigte sich durch die rasche Entwicklung von Hydrothionsäure, wenn es mit verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure übergossen wird, als gutes Schwefeleisen), verwandelt sich dabei in schwefelsaures Eisenoxydul (s. S. 528); desgleichen beim gelinden Erhitzen an der Luft. (Das auf nassem Wege erhaltene wird, selbst in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, mit der Zeit zuweilen pyrophorisch.) Verdünnte Schwefel- und Salzsäure entwickeln daraus Hydrothionsäure.

Die Güte des einfach Schwefeleisens besteht darin, dafs es (besonders gepulvert) mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure übergossen (besonders beim gelinden Erwärmen) sich vollständig unter Entwickelung von reiner Hydrothionsäure auflöst. Das auf nassem Wege erhaltene entwikkelt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch Hydrothionsäure. Ob zugleich Wasserstoffgas sich entwickelt, erkennt man daran, dafs das Gas, in Aetzlauge geleitet, nicht vollkommen absorbirt wird, was bei reiner Hydrothionsäure der Fall seyn wird.

In der Pharmacie benutzt man das einfach Schwefeleisen zur Entwikkelung der Hydrothionsäure. Will man sehr rasch entwickeln, so ist das auf nassem Wege bereitete vorzuziehen.

*Eisensulfid*, *Eisensesquisulfuret Berz.*, $Ee_2 S_3$, *anderth. Schwefeleisen*, soll sich nach *Bucholz* beim schwachen Glühen des einf. Schwefeleisens mit Schwefel bilden. Nach *Berzelius* erhält man es beim Hindurchleiten von Hydrothionsäure durch bis auf 80° R. erhitztes Eisenoxyd, oder Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur; auch wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium tröpfelt. — Ein schwarzes Pulver, welches nicht magnetisch ist. — Entwickelt nach *Berzelius* Hydrothionsäure und hinterläfst doppelt Schwefeleisen. — (Das nach *Bucholz* dargestellte entwickelt keine Hydrothionsäure, und ist vielleicht ein Gemische von mehr Schwefelgehalt.) Wird durch starkes Glühen in Schwefel und einfach Schwefeleisen (oder vielleicht mehr eine dem Magnetkies ähnliche Verbindung) zerlegt. — Nicht officinell.

*Eisenpersulfid, Eisenbisulfuret Berz.*, $Fe S_2$, *doppelt Schwefeleisen (Ferrum bisulphuratum, Bisulphuretum Ferri)* findet sich natürlich als Schwefelkies (s. Bd. 2). Wird künstlich erhalten, wenn einfach Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel anhaltend erhitzt und der Ueberschufs von Schwefel verflüchtigt wird, wobei aber keine Glühhitze angewendet werden darf, oder durch Behandeln des Eisenoxyds oder Eisenoxydhydrats mit Hydrothionsäure, bei höherer Temperatur als 80° R., aber nicht bis zum Glühen gesteigert. — Der natürliche Schwefelkies oder Eisenkies kommt in speifsgelben Krystallen vor, deren Kernform ein Pentagon-Dodecaeder (oder Würfel) ist, und der Strahl- oder Wasserkies in meist blässeren Krystallen, die Rectanguläroctaeder, gerade rhombische Säulen u. s. w. sind. Das künstliche doppelt Schwefeleisen ist ein voluminöses, dunkelgelbliches, metallischglänzendes Pulver. Nicht magnetisch; unlöslich in Wasser. Schwefel- und Salpeter-Säure greifen es nicht an. — In verschlossenen Gefäfsen geglüht, zerfällt es in Schwefel und einfach Schwefeleisen (Benutzung desselben auf Schwefel S. 260). Der Schwefelkies verwittert schwierig, der Wasserkies leicht an feuchter Luft, und wandelt sich in schwefelsaures Eisenoxydul um. (Nach *Berzelius* rührt diese leichte Verwitterung von einem Gehalt an einfach Schwefeleisen her.) — Nicht

officinell. Wird aber auf Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Eisenvitriol benutzt.

Die Verbindungen der *unterschwefligen*, der *schwefligen* und *Unterschwefelsäure* mit *Eisenoxydul* sind nicht officinell. — (Ueber die Wirkung der schwefligen Säure auf metallisches Eisen vergl. auch *Schweinsberg* im Mag. f. Pharm. Bd. 18. S. 30.)

## *Schwefelsaures Eisenoxydul (Ferrum sulphuricum oxydulatum).*

Formel: $FeO, SO_3, H_2O + 6aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisenoxydul | = | 439,21 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 1 At. wasserfreier Eisenvitriol | = | 940,38 |
| 1 At. Halhydratwasser | = | 112,48 |
| 6 At. Krystallwasser | = | 674,88 |
| 1 At. krystallisirter Eisenvitriol | = | 1727,74 |

*Synonyme.* Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser (Sulphas oxyduli Ferri seu ferrosus cum Aqua, Vitriolum Martis, Vitriolum viride, Sal Martis).

Der grüne Vitriol war wahrscheinlich den Alten bekannt; bestimmt kannte man ihn schon im 13ten Jahrhundert nach Christi Geburt. — Erzeugt sich in schwefeleisenhaltenden Gruben.

§. 814. Der Eisenvitriol wird im Grofsen gewonnen, durch Verwitternlassen, oder Rösten und Verwitternlassen des Schwefeleisens, Auslaugen desselben, Sättigen der Lauge mit Eisen, wenn die Säure vorherrscht, und Krystallisiren. (Als Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation.) — Im Kleinen bereitet man sich reines schwefelsaures Eisenoxydul durch Auflösen des Eisens (Eisenfeile u. s. w.) in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der gesättigten und filtrirten Flüssigkeit zur Krystallisation. Als Nebenprodukt erhält man es bei Bereitung des Wasserstoffgases mit Schwefelsäure und Eisen. Rein wird es auch mit kupferhaltiger Eisenfeile bei Bereitung der Hydrothionsäure aus Schwefeleisen mit Schwefelsäure erhalten (S. 277), wenn die dabei erhaltene gesättigte Flüssigkeit filtrirt und krystallisirt wird. — Auch läfst sich der käufliche Vitriol, welcher *nicht zinkhaltig* ist, durch Kochen mit metallischem Eisen reinigen. Die Flüssigkeit wird mit Hydrothionsäure geprüft, siehe unten. Die Krystalle müssen in trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur schnell getrocknet, und in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Wenn die Flüssigkeit, worin die Krystalle sich gebildet haben, freie Schwefelsäure enthält, so verändern sie sich an der Luft nicht, *Bonsdorf.*

§. 815. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Eisenoxyduls sind: Es krystallisirt in durchsichtigen blafsbläulichgrünen, schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen, von 1,82 spec. Gew. (mancher im Handel vorkommende Vitriol ist mehr gelblichgrün und dunkler, dieser enthält zugleich Eisenoxydul-oxyd); hat einen säuerlichen zusammenziehenden, tintenartigen Geschmack, röthet Lakmus. — An der Luft verwittert es, beschlägt mit einem anfangs weifsen, dann gelben, später

braun werdenden Pulver (s. o.), basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, und zerfällt nach und nach. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallisationswasser, läfst es fahren und es bleibt *wasserleeres schwefelsaures Eisenoxydul* als eine weifse Salzmasse zurück. — Durch fortwährendes Erhitzen unter dem Luftzutritt wird es gelb, dann braun, und läfst jetzt in der Glühhitze die Säure fahren (siehe Bereitung der Schwefelsäure S. 269 und Salpetersäure S. 221). Der Rückstand ist braunrothes Eisenoxyd, welches noch etwas Schwefelsäure enthält. *Caput mortuum Vitrioli, Braunroth, Engelroth* u. s. w. (S. 518). — Der Eisenvitriol löst sich in 2 Theilen kaltem und ³/₄ heifsem Wasser. Nach der Gebrüder *Brandes* Versuchen ist er weit löslicher; 1 Theil bedarf bei 8° R. 1,642 Wasser zur Lösung; bei 12° 1,432; bei 20° 0,868; bei 26° 0,655; bei 37° 0,440; bei 48° 0,376; bei 56° 0,394; bei 67° 0,375; bei 72° 0,270 und bei 80° 0,300 (Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland Bd. 7. S. 83). Die wässerige Lösung zieht vorzüglich leicht Sauerstoff aus der Luft an und läfst basisches Salz (Ocher) fallen (S. 515). Die Lösung nimmt viel Stickoxydgas auf und färbt sich dunkelbraun. Enthält auf 100 Th. wasserfreies Salz 9 Th. Stickoxyd, $2FeO, SO_3 + N_2O_2$. Dient als Eudiometer (S. 215). In Weingeist ist er unlöslich.

*Prüfung auf Reinheit.* Die Krystalle müssen durchsichtig, blafsgrün seyn (haben sie durch Verwitterung zum Theil eine gelbliche Farbe angenommen, so sind sie darum zum Arzneigebrauch nicht zu verwerfen). Ihre Lösung darf durch Hydrothionsäure nicht gefärbt werden (wird sie, von eisenoxydhaltigem Vitriol herrührend, schwarz, so mufs der Niederschlag durch *sehr wenig* Salz-, Schwefel- oder Essig-Säure sogleich verschwinden). Ein in die Lösung gestelltes blankes Eisen darf sich nicht verkupfern. Mit Aetzammoniak im Ueberschufs versetzt, und damit unter Luftzutritt digerirt, darf das Filtrat nicht blau erscheinen, und beim Verdampfen keinen weifsen, in der Hitze gelb werdenden, oder irgend einen andern Rückstand lassen. Mit überschüssigem Aetzkali digerirt, darf die filtrirte Flüssigkeit beim Neutralisiren mit Säuren und Versetzen mit kohlensaurem Kali oder Salmiak keinen Niederschlag bilden.

*Anwendung.* Der Eisenvitriol wird in Pulverform und in Lösungen innerlich und äufserlich als Arzneimittel verwendet. Er darf mit keinen gerbestoffhaltigen Substanzen und überhaupt mit nichts vermischt werden, welches die schwefelsauren Salze (S. 274) und Eisensalze (S. 515—519) zerlegt. — In der Technik benutzt man den Eisenvitriol zum Schwarzfärben, zur Bereitung der Tinte u. s. w., hiezu ist der käufliche hinreichend rein. Ja der kupferhaltige wird dem reinen vorgezogen.

*Schwefelsaures Eisenoxyd*, $Fe_2O_3, 3SO_3$ (*Ferrum sulphuricum oxydatum, Sulphas ferricus*) wird erhalten durch Rösten des Eisenvitriols an der Luft bis zur Röthe, Lösen der Masse in Wasser und Filtriren. Oder man kocht die wässerige Lösung des Eisenvitriols, der man ½ At. Schwefelsäure zugesetzt hat, mit nach und nach zugesetzter Salpetersäure, bis das Eisen vollkommen oxydirt ist, welches Kaliumeisencyanid anzeigt; oder vermischt Eisenoxyd mit concentrirter Schwefelsäure (die Mischung erhitzt sich), digerirt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und dampft ab. — Eine blafsgelbe Salzmasse, die sich in Wasser mit brauner Farbe leicht löst. Das neutrale Salz (durch Erhitzen des vorigen bis die überschüssige Säure verjagt ist, zu erhalten) ist trocken, weifs und löst sich etwas schwierig in Wasser zu einer braungelben Flüssigkeit; unauflöslich in Vitriolöl. — Dient als Reagens auf arabisches Gummi und kann zum reinen Eisenoxydhydrat und zur Bereitung des phosphorsauren Eisenoxyds verwendet wer-

den (S. 518 u. unten). *Braconnot* schlägt die Lösung desselben vor zum Conserviren thierischer Präparate (s. S. 106). — Ueber *einfach schwefelsaures Eisenoxyd* und seine Verbindung mit *schwefelsaurem Kali* und *Ammoniak* vergl. *Maus* in *Poggendorff's* Annalen Bd. 11. S. 75. und Mag. f. Pharm. Bd. 22. S. 343.

## *Eisen und Phosphor.*

*Phosphoreisen* wird durch starkes Glühen von Eisen mit verglaster Phosphorsäure und Kohle erhalten. Eine weifsgraue, streifige, spröde, ziemlich leicht schmelzbare Masse; wird weder von Schwefelsäure noch Salzsäure angegriffen. — Nicht officinell. — Das *kaltbrüchige Eisen* enthält Phosphoreisen.

*Phosphorsaures Eisenoxydul*, $2\,FeO, P_2O_5$, findet sich natürlich als blaue Eisenerde. Künstlich erhält man es durch doppelte Affinität aus einem Eisenoxydulsalze mit phosphorsaurem Alkali als einen *weifsen* Niederschlag, bei Ausschlufs der Luft.

*Phosphorsaures Eisenoxyduloxyd* findet sich ebenfalls natürlich als Eisenblau (Bd. 2). — Wird wie das vorhergehende erhalten, aber unter Luftzutritt. Der weifse Niederschlag geht nämlich an der Luft schnell in Blau über; in der Regel erscheint er sogleich blau, weil die Eisenoxydulsalze fast immer Oxyduloxyd enthalten (S. 515). Ist *blau*. — Auch die natürlich vorkommende Verbindung, welche im ganz frischen Zustande weifs ist, wird an der Luft nach und nach blau. — Beide Salze sind geschmacklos und in Wasser unlöslich, aber auflöslich in freien Säuren.

*Phosphorsaures Eisenoxyd, einfach,* findet sich auch natürlich im Raseneisenstein (Bd. 2). — Wird künstlich aus der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit einem phosphorsauren Alkali erhalten. Nach der schwedischen Pharmacopöe wird schwefelsaures Eisenoxydul durch Kochen mit Salpetersäure in schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt (S. 529), und die filtrirte Lösung mit phosphorsaurem Natron gefällt. — *Weifses Pulver;* schwerlöslich in Wasser, leicht auflöslich in freien Säuren (s. o.). — *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd* wird erhalten durch Digeriren des einfachsauren Salzes mit Aetzkalilösung. Ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver. — In Deutschland ist keine Verbindung der Phosphorsäure mit Eisen officinell. In Schweden ist aber das *einfach phosphorsaure Eisenoxyd* als Arzneimittel eingeführt. — Die Auflösung des phosphorsauren Eisenoxyds in Phosphorsäure oder das *saure phosphorsaure Eisenoxyd,* welches man durch Auflösen des weifsen Salzes in wässeriger Phosphorsäure erhält, ist an einigen Orten als *Schobeltscher Liquor* gebräuchlich.

## *Eisen und Arsen.*

Eisen erhält durch Zusatz von Arsen mehr Sprödigkeit, und verliert bei einem beträchtlichen Gehalt seine magnetischen Eigenschaften. Eine Verbindung von Arseneisen und Schwefeleisen kommt im Mineralreich als Arsenkies (Mispickel) vor.

*Arsensaures Eisenoxydul* findet sich natürlich als Scorodit (s. Bd. 2). — *Arsensaures Eisenoxyduloxyd* kommt ebenfalls natürlich vor als Würfelerz, ebendaselbst. — Wird künstlich erhalten durch Niederschlagen einer Lösung von arsensaurem Kali mit Eisenvitriol. (Man kann dazu die Lauge, woraus sich das doppelt arsensaure Kali ausgeschieden hat [S. 373] anwenden.) Sie wird mit Wasser verdünnt und so lange reine Eisenvitriollösung zugesetzt, als ein Niederschlag entsteht, der ausgesüfst und getrocknet wird. (Magaz. für Pharm. Bd. 15. S. 133.) Ein bläulichgrünes Pulver, fast unlöslich in Wasser. Entwickelt auf Kohle Arsen-

dämpfe, ist sehr giftig. — Wird in neuern Zeiten als ein äufserliches Mittel angewendet. — *Arsensaures Eisenoxyd* findet sich natürlich als Eisensinter (Bd. 2).

## *Eisen und Kohlenstoff.*

§. 816. Das Eisen verbindet sich sehr innig mit Kohlenstoff, wodurch es in seinen Eigenschaften wesentlich verändert wird. Nach dem Mengenverhältnifs der Bestandtheile und mehr oder weniger andern Beimischungen entsteht daraus der *Stahl*, oder das *Gufseisen*. (Ueber *Graphit* s. S. 313.)

Der *Stahl (Chalybs)*, dessen Bereitung wohl so alt wie die Kenntnifs des Eisens ist, wird auf mehrerlei Art erhalten. Manches rohe, besonders manganhaltige Eisen (aus Spatheisenstein u. s. w. Bd. 2) wird beim Frischen, d. i. Glühen vor dem Gebläse unter Kohlen, ohne Zusatz in Stahl, *Frischstahl, Rohstahl, natürlichen Stahl,* umgewandelt. Wird Stabeisen in dünnen Stangen in einem Kasten u. s. w. mit Kohlenpulver geschichtet, und 5 bis 8 Tage roth geglüht, so erhält man den *Cämentirstahl, Brennstahl.* Wird derselbe mit $1/30$ Kohle und $1/30$ Glaspulver geschmolzen, so gibt dieses *Gufsstahl.* Nach *Makintosh* wird auch in England Stahl bereitet, indem man über in einem Kasten glühendes Eisen Oelgas strömen läfst. Das Eisen zersetzt das Kohlenwasserstoffgas, scheidet den Kohlenstoff ab, mit dem es sich zu Stahl verbindet, und Wasserstoffgas entweicht. (Vergl. Magaz. f. Pharmac. Bd. 17. S. 40, wo auch die eigenthümliche Form der Kohle, welche sich bei dieser Arbeit ablagert, beschrieben ist.) Auch läfst sich geschmeidiges Eisen schnell in Stahl umwandeln, wenn es gehörig dünn ausgedehnt, glühend mit gepulvertem Blutlaugensalz bestreut, wieder geglüht, gehämmert und durch Ablöschen gehärtet wird.

Der Stahl unterscheidet sich vom Eisen durch eine weissere Farbe und nach dem Abkühlen gröfsere Härte und Elasticität; rostet nicht so leicht als Eisen (ein geringer Zusatz von Silber [$1/500$] vermehrt die Härte des Stahls beträchtlich und schützt ihn mehr vor dem Rosten); hat ein specifisches Gewicht von 7,79 bis 7,9; schmilzt etwas leichter als Stabeisen; wird weniger leicht magnetisch, hält aber den Magnetismus weit länger. — Er enthält $1/140$ bis höchstens $1/50$ (?) Kohlenstoff, zuweilen auch etwas Mangan und Spuren von Silicium und Phosphor. — Ein Tropfen verdünnte Salpetersäure auf Stahl gebracht, bringt einen schwarzen Fleck durch Bloslegen der Kohle hervor, welches beim Stabeisen nicht der Fall ist. Löst sich unter Rücklassung von Graphit in Säuren auf. — Vom *Damascenerstahl, Wootz.* — *Meteorstahl.*

Der Stahl wird in der Pharmacie wie das Eisen angewendet. Er hat in medicinischer Hinsicht vor dem geschmeidigen Eisen nichts voraus. — Man prüft ihn auf fremde Metalle wie das Eisen.

Das *Roheisen, Gufseisen* (dessen Bereitung s. S. 513) ist härter, spröder und viel leichtflüssiger als Stabeisen; sein spec. Gewicht ist ungefähr 7,25; rostet nicht so leicht als Eisen. Wird vom Schwefel in der Rothglühhitze nicht angegriffen. — Es gibt *schwarzes, graues* und *weifses* Gufseisen, welche Farben theils von fremden Beimischungen, theils von der bei der Bereitung angewendeten Hitze und Abkühlung herrühren. — Das Gufseisen enthält eine veränderliche, aber gröfsere Menge Kohlenstoff als der

Stahl und die §. 795 angezeigten fremden Metalle, welche ihm seine Sprödigkeit, leichtere Schmelzbarkeit u. s. w. ertheilen. — Durch langes Aufbewahren unter Wasser wird es zerlegt, die Kohlensäure des Wassers löst das Eisen auf und eine graphitähnliche Masse bleibt. (Ueber Roheisen und Stahl vergl. auch *Karsten* in *Schweigger-Seidels* Journ. Bd. 66.)

In der Arzneikunde wird das Gufseisen nicht angewendet, dient aber zu mehreren sehr nützlichen, dauerhaften und reinlichen pharmaceutischen Gefäfsen, Kesseln, Töpfen, Tiegeln, Retorten u. s. w. — Zu diesen Geräthschaften ist das *graue, gahre* Gufseisen das tauglichste.

Andere Verbindungen von Eisen und Kohle erhält man, wenn Cyaneisenalkalien oder Berlinerblau in verschlossenen Gefäfsen geglüht werden. — Es sind schwarze Pulver, die pyrophorische Eigenschaften haben. Ob es blofse Gemenge oder Gemische von Kohle und Eisen sind, ist nicht ausgemacht, ersteres aber wahrscheinlicher. — Nicht officinell.

## *Kohlensaures Eisenoxydul (Ferrum carbonicum oxydulatum).*

Formel: $FeO, CO_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Eisenoxydul | = | 439,21 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |
| 1 At. kohlensaures Eisenoxydul | = | 715,65 |

*Synonyme.* Carbonas ferrosus.

§. 817. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich natürlich als Eisenspath (s. Bd. 2). Künstlich erhält man es durch Niederschlagen eines Eisenoxydulsalzes mit kohlensauren Alkalien, bei Ausschlufs der Luft. Die Bereitung von reinem künstlichen kohlensauren Eisenoxydul ist äufserst schwierig. Zwar bildet es sich leicht bei Anwendung von oxydfreiem Eisensalz und völligem Ausschlufs der Luft. Aber es ist fast unmöglich, es ohne Veränderung zu trocknen. Am zweckmäfsigsten ist es, die Lösung von 1 At. frischem Eisenvitriol in wenigstens 20 Theilen luftfreiem abgekochten Wasser mit 1 At. kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak (anderthalb oder doppelt-kohlensaure Alkalien möchten den einfach-sauren vorzuziehen seyn), in 20 Theilen luftfreiem Wasser gelöst, auf einmal zu versetzen, nach gehörigem Umrühren die Flasche mit heifsem Wasser anzufüllen, den Niederschlag ablagern zu lassen, das Wasser abzuziehen, mit neuem luftfreien Wasser die Flasche wieder anzufüllen und dieses so oft *schnell* zu wiederholen, bis alle salzigen Theile entfernt sind. Dann setzt man dem Niederschlag etwas Weingeist oder Aether zu, filtrirt möglichst schnell, schlägt den Präcipitat in vielfach gelegtes Fliefspapier, das mit Alkohol oder Aether befeuchtet wird, und prefst scharf aus. Den noch feuchten Präcipitat befeuchtet man wieder mit Alkohol, besser Aether, und prefst wieder. Sollte eine Probe an der Luft nicht schnell bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung trocken werden, so wiederholt man die Operation und vermeidet alle *Wärme. Moldenhawer* schlägt zweckmäfsig zum vollständigen Austrocknen die Anwendung der Luftpumpe vor. (Magaz. f. Pharm. Bd. 31. S. 218.) *Daum* füllt den geprefsten noch feuchten Präcipitat in eine Schweinsblase und trocknet ihn in gelinder Wärme. (*Buchner's* Repert. Bd. XLI. S. 279.) — *Pettenkofer* schlägt die heifse Lösung von 7 Theilen Eisenvitriol mit einer heifsen Lösung von 4 Theilen kohlensaurem Kali nieder, läfst in einem verschlossenen Gefäfs ablagern, giefst ab und wiederholt das Auswaschen mit heifsem Wasser auf die angeführte Art in verschlossenen Gefäfsen, bis alle löslichen Salze entfernt sind; dann entfernt er das Wasser durch Filtriren, starkes Pressen und Austrocknen bei 40 — 60° R. möglichst schnell. — *Buchner* schlägt frisch bereitete, möglichst chloridfreie Eisenchlorürlösung mit kohlensaurem Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag anfangs wie angeführt, zuletzt auf dem Filter mit Alkohol, und trocknet ihn durch Pressen und

Ausbreiten an trockner warmer Luft möglichst schnell. *Ferrum carbonicum saccharatum:* 4 Theile reines schwefelsaures Eisenoxydul werden mit überschüssigem kohlensaurem Natron kalt niedergeschlagen, der Niederschlag mit gekochtem erkaltetem Wasser ausgewaschen und stark ausgepreſst. Die feuchte Masse wird sodann mit 2 Theilen pulverisirtem Zucker innig gemengt und bei gelinder Wärme ausgetrocknet. Das erhaltene Präparat ist schmutzig grün, schmeckt süſs eisenartig metallisch, leicht löslich in Säuren unter starkem Aufbrausen. *Becker, Klauer,* Ann. d. Pharm. Bd. XIX. 129. — Das natürliche kommt zum Theil in weiſsen, braunen, gelben u. s. w. Rhomboedern und deren Abänderungen krystallisirt vor; das künstliche erscheint beim Fällen als ein weiſser Niederschlag. Unter den angegebenen Vorsichtsmasregeln getrocknet, ist es ein weiſsgrünliches, gewöhnlich aber schwarzgrünliches, zum Theil ins Braune gehendes Pulver. Die Niederschläge nach *Pettenkofer* und *Buchner* sind braun (letzterer mit einem Stich ins Grünliche. — *Buchner's* Repert. Bd. 28. S. 377 u. 397.) Gut bereitet ist es magnetisch und löst sich unter starkem Brausen in Säuren auf. In Wasser vertheilt oder feucht der Luft dargeboten wird es schnell grün und braun, unter Entwickelung von Kohlensäure (S. 519). Selbst das trockene feinzertheilte Salz wird an der Luft bald braun und läſst seine Kohlensäure gröſstentheils fahren. Daher es wohlverschlossen aufbewahrt werden muſs. — Dieses Salz ist eigentlich bis jetzt nicht officinell. Unter dem Namen *Ferrum carbonicum* geht das durch Niederschlagen mit kohlensauren Alkalien erhaltene Eisenoxydhydrat.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, es löst sich aber in kohlensaurem auf. Die Natur liefert uns diese Verbindung in den *Stahlwässern.* — Man erhält ein künstliches kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser, wenn ein Eisendraht in einer Flasche mit kohlensaurem Wasser 48 Stunden wohlverschlossen in Berührung gelassen wird. — Ein Stahlwasser zum Baden, welches vorzüglich reich an kohlensaurem Eisenoxydul ist, erhält man nach *Döbereiner,* wenn mit 200 — 250 Maaſs Wasser 380 Gran Vitriolöl und 516 Gran frischer Eisenvitriol in wenig Wasser gelöst, vermischt, und dem Gemische unter fleiſsigem Umrühren eine Lösung von 840 Gran einfach kohlensaurem Kali in dem vier- bis sechs-fachen Gewichte Wasser zugesetzt wird. — Hier entwickelt die Schwefelsäure aus dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kali so viele Kohlensäure, daſs das durch Zerlegung des Eisenvitriols mit kohlensaurem Kali erhaltene kohlensaure Eisenoxydul aufgelöst bleibt.

*Prüfung der Stahlwässer.* Sie müssen einen tintenhaften Geschmack besitzen, mit Gallustinktur an der Luft nach und nach sich blauschwarz färben. Mit Kaliumeisencyanid und Goldauflösung, besonders auf Zusatz einer stärkern Säure, sogleich sich blau färben.

Die Stahlwässer werden als Kur getrunken und zu Bädern benutzt.

### *Eisen und Silicium. Eisen und Alumium.*

Verbindungen des *Eisenoxyduls* und *Eisenoxyds* mit *Kieselerde (kieselsaure Eisensalze),* so wie mit *Alaunerde,* kommen viele natürlich vor, von denen mehrere ehedem officinell waren. Sie werden im 2ten Bande abgehandelt.

### *Eisen und Kalium.*

Eine Legirung von Eisen und Kalium erhält man zuweilen bei Bereitung des Kaliums (S. 348), wenn ein Theil Eisen sich aufserhalb der Glühhitze befindet. Ein weiches, dehnbares, weifsgraues Gemische; wird leicht zerlegt durch Luftzutritt uud Wasser u. s. w.

### *Eisen-Alaun (Sulphas ferrico-kalicus),* $KO, SO_3 + Fe_2\dot{O}_3, 3 SO_3$,

wird erhalten, wenn einfach schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, in Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen wird. — Ein dem Alaun (S. 381) sehr ähnliches farbloses Salz; ist mit demselben isomorph und ihm analog zusammengesetzt. — Nicht officinell; kann aber mit Kali-Alaun verwechselt werden (S. 382).

*Doppelt kohlensaures Kali* löst metallisches Eisen unter Wasserstoffgasentwikkelung auf (S. 379) und bildet ein gelbes oder rothes, in Wasser leichtlösliches Doppelsalz.

### *Kohlensaures Eisenoxydkali mit überschüssigem Kali, Stahl's alkalische Eisentinktur (Tinctura Martis alcalisata Stahlii),*

wird erhalten, wenn Eisenfeile in etwas starker Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit einer concentrirten Lösung von einfach kohlensaurem Kali so lange versetzt wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. — Eine dunkelbraunrothe, fast undurchsichtige Flüssigkeit von herbem und alkalischem Geschmack. Wird sowohl durch Erhitzung als beim Verdünnen mit Wasser zerlegt. — Ist jetzt kaum mehr gebräuchlich.

(NB. Die Eigenschaft, dafs kohlensaure Alkalien das Eisenoxydhydrat auflösen, macht nothwendig, beim Niederschlagen der Eisenoxydsalze, zur Gewinnung des Hydrats, reine, kohlensäurefreie Alkalien zu nehmen, oder erstere wenigstens *nicht im Ueberschufs* zuzusetzen.)

### *Eisen und Chrom.*

*Chrom* (1 — 4 pCt.) ertheilt dem *Stahl* gröfsere Härte; *Berthier.* — *Eisenoxydul* und *Chromoxyd* kommen verbunden natürlich vor als Chromeisenstein (Bd. 2). — Wird zur Darstellung der Chromsäure u. s. w. (S. 445) benutzt.

### *Eisen und Antimon.*

*Antimonhaltiges Eisen* wird durch Schlämmen des Antimons oder Schwefelantimons mit Eisen erhalten. Ein hartes sprödes Gemische. Das nach S. 452 mit Eisen erhaltene Antimon ist in der Regel eisenhaltig. — War ehedem als *Regulus Antimonii martialis* officinell.

### *Eisen und Zinn*

vereinigen sich durch Schmelzen. Es entstehen meistens zwei verschiedene Legirungen: Zinn mit wenig Eisen, Eisen mit wenig Zinn. Das Zinn haftet fest am Eisen an, wenn dieses in schmelzendes Zinn getaucht wird. — Verzinnen des Eisens. — Hiebei durchdringt das Zinn dünne Eisenbleche ganz, ohne dafs diese schmelzen, — *Weifsblech.* Je glänzender und weisser die Oberfläche ist, um so reiner ist das angewendete Zinn. — Die An-

wendung desselben zu pharmaceutischen Geschirren ist mit Recht sehr zu beschränken, da das meiste Zinn, welches zum Verzinnen verwendet wird, bleihaltig ist. (Ueber eine krystallisirbare Legirung von Eisen und Zinn in festem Verhältnifs s. *Lassaigne* im Journal de Chimie medicale, Année VI. p. 609.) — *Moiré metallique.*

## *Kobalt* (*Cobaltum*). Symb. Co.

Atomgew. = 368,99.

Schon in den ältern Zeiten benutzte man die Kobalterze zum Blaufärben des Glases, und seit dem 15ten Jahrhundert zur Bereitung der Smalte. *Brandt* stellte aber zuerst 1733 das Metall dar. — Es findet sich in der Natur mit Schwefel, Arsen und mehreren Metallen; im Speifskobalt, Kobaltglanz und Kobaltkies, oxydirt mit Arsensäure u. s. w. als Kobalt-Blüthe, -Beschlag, Erdkobalt u. s. w.

Das Kobalt erhält man durch Reduction des Oxyduls mit Kohle oder Wasserstoff in der Glühhitze, oder durch Glühen des kleesauren Kobaltoxyduls in verschlossenen Gefäfsen. — Um zu diesem Zweck arsenfreies Kobaltoxydul zu erhalten, röstet man das arsenhaltige Erz sorgfältig, und trägt es nach und nach in einen Tiegel, in welchem auf 1 Theil Erz 3 Theile saures schwefelsaures Kali (S. 371) in gelinder Hitze zum Schmelzen gebracht wurden; wie die Masse fester wird, verstärkt man nach und nach das Feuer, bis sich keine weifsen Nebel mehr entwickeln; kocht dann die gepulverte Masse so lange mit Wasser, bis das Ungelöste nicht mehr rauh und körnig ist; trennt die rothe Flüssigkeit durch Absetzen, Filtriren und Waschen vom Pulver, und schlägt das Kobaltoxydul mit kohlensaurem Kali nieder, das mit kochendem Wasser wohl gewaschen wird. Am besten schmilzt man 1 Theil des arsenhaltigen Erzes feingepulvert mit 3 Theilen Salpeter und 1 Theil kohlensaurem Natron zusammen, und laugt aus, der Rückstand ist frei von Arsen. — Von Eisenoxyd kann das Kobaltoxydul durch Behandeln mit kohlensaurem Kali getrennt werden. (Vergl. auch Magazin für Pharm. Bd. 32. S. 104. und Bd. 35. S. 114.) Andere Reinigungsarten. — Es ist in seinem reinen Zustande röthlichweifsgrau, ziemlich hart, spröde, doch etwas hämmerbar; von 8 spec. Gewicht; sehr schwer schmelzbar; feuerbeständig und *magnetisch.* — Bei gewöhnlicher Temperatur ist das geschmolzene Metall an der Luft und in Wasser unveränderlich, in der Glühhitze oxydirt es sich; auch wässerige Salz- und Schwefel-Säure, so wie Salpetersäure oxydiren es und lösen es auf. Es bildet mit Sauerstoff mehrere Oxydationsstufen: *Kobaltoxydul* (*Cobaltum oxydulatum*, Protoxydum Cobalti), CoO. Die Bereitung des kohlensauren s. o. Das auf angeführte Art erhaltene kohlensaure Kobaltoxydul wird bei Ausschlufs der Luft gelinde geglüht. — Es ist ein grünlichgraues Pulver; aus einem löslichen Kobaltsalz erhält man durch fixe ätzende Alkalien in der Kälte kornblumenblaue aufgequollene Niederschläge, welche basische Verbindungen von Oxydulhydrat mit der Säure sind, in der Wärme verwandeln sie sich in ein schweres rosenrothes krystallinisches Pulver, in reines Hydrat (*Winkelblech*), was seine Farbe an der Luft nicht ändert und in Ammoniak nicht löslich ist; löst sich aber in Ammoniaksalzen und bildet mit Säuren pfirsichblüthrothe oder rothbraune Salze, welche bei vollkommener Entwässerung zum Theil blau werden, wie Chlorkobalt. Wenn mit einer Lösung dieses Salzes auf Papier geschrieben wird, so verschwindet die Schrift, erscheint beim Erwärmen blau, und verschwindet jederzeit wieder nach und nach beim Erkalten durch Anziehen von Feuchtigkeit (*sympathetische Tinte*). Salpetersaures Kobaltoxydul kann auch hiezu benutzt werden; die Schrift erscheint aber beim scharfen Austrocknen braun. — Die Kobaltsalze schmecken adstringirend, wenig metallisch, wirken brechenerregend; reine fixe Alkalien geben mit denselben einen blauen, durch Erhitzen roth- und an der Luft olivengrün-werdenden Niederschlag, Ammoniak fällt sie nur partiell; der blaue Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak zu einer grünen Flüssigkeit auf, die an der Luft nach und nach braun wird; kohlensaure

und kleesaure Alkalien fällen sie pfirsichblüthroth, phosphorsaure Alkalien und Wasserglas (S. 380) blau, Hydrothionsäure fällt die löslichen Kobaltsalze nicht oder nur wenig dunkel, auflösliche Schwefelmetalle fällen sie aber schwarz, flockig, Kaliumeisencyanür graugrün, Gallustinktur gelblichweifs. Das Kobaltoxydul gibt dem Glas, wenn es damit zusammengeschmolzen wird, eine blaue Farbe; ebenso färben sich damit Borax und phosphorsaures Natron vor dem Löthrohr. — *Bereitung der Smalte* (s. den 2ten Band). — Höhere Oxydationsstufen des Kobalts sind: *Kobaltoxyd*, $Co_2O_3$, wird erhalten durch Schmelzen von salpetersaurem Kobaltoxydul, bei Einwirkung von unterchlorigsauren Alkalien bei Gegenwart von freiem Alkali auf Kobaltoxydulsalze oder Kobaltoxydulhydrat. Es stellt ein braunschwarzes Pulver dar, enthält Wasser, wird durch Ammoniak nicht zersetzt, löst sich in concentrirter Essigsäure mit brauner Farbe, in Kleesäure unter theilweiser Reduction mit dunkelgrasgrüner Farbe. (Wurde früher für Hyperoxyd gehalten.) *Winkelblech*. Das Hydrat enthält 3 At. Wasser (24,534 pCt.). — Bis jetzt liefert das Kobalt keine officinelle Verbindung. Doch hat man in neuerer Zeit das Kobaltoxydul innerlich gegen Rheumatismus empfohlen. — Es wird hier auch beschrieben, weil in Apotheken unter dem Namen *Kobalt* eine ganz andere Substanz, nämlich *Arsen* (S. 302), aufbewahrt wird, welche also mit diesem hier genannten Metall nicht zu verwechseln ist, und weil es als blaue Farbe häufige Anwendung findet. (Ueber das *Thenard'sche* Blau s. *Bucholz* Taschenbuch für Scheidekünstler, 1806, S. 108.)

## *Nickel* (*Niccolum*). Symb. Ni.

Atomgew. = 369,68.

Wurde von *Cronstedt* 1751 entdeckt. — Die Natur liefert uns dasselbe mit andern Mineralien verbunden im Kupfernickel, Nickelschwärze, Nickelocker u. s. w. Ist fast immer in den Meteorsteinen und Meteoreisen enthalten. — Einfach scheidet man es aus dem Kupfernickel; nach *Wöhler*, indem das feingepulverte Erz mit drei Theilen Pottasche und eben so viel Schwefel gemengt, nach und nach in einem Tiegel bis zum Rothglühen und Schmelzen erhitzt, erkaltet, mit Wasser ausgezogen wird, wo sich Schwefelarsen löst und Schwefelnickel bleibt. Das Schwefelnickel wird in Salpetersäure, oder Schwefelsäure und etwas Salpetersäure aufgelöst. Das Nickeloxyd wird mit kohlensaurem Kali oder kleesaurem Kali gefällt und mit Kohle unter einer Glasdecke oder für sich in starker Hitze reducirt. Am besten erhält man es aber nach *demselben* ganz arsenfrei, wenn feingepulvertes Kupfernickel oder Kobaltspeifse (s. Bd. 2) mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. kohlensaurem Kali geschmolzen wird, indem man das Gemenge in kleinen Portionen in den glühenden Tiegel trägt und dann noch eine Zeitlang stark rothglüht. Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit Wasser aus, welches das gebildete arsensaure Kali fortnimmt und reines Nickeloxyd hinterläfst, das auf angeführte Art reducirt wird. (Andere Ausscheidung und Reinigung aus Kobaltspeifse u. s. w. nach *Laugier, Berthier, Tupputi, Proust* u. s. w. siehe in *Berzelius* Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl., Bd. 2. S. 316, und *L. Gmelin's* Handbuch der Chemie, 3te Aufl., Bd. 1. S. 1213. — Die spätere Darstellung von *Berthier* und *Erdmann* s. in *Schweigger's* Journ. n. R. Bd. 18. S. 129 u. 262; ferner Magazin für Pharm. Bd. 18. S. 336. — In seinen Eigenschaften steht es zwischen Eisen und Kupfer. Es ist silberweifs, etwas ins Graue; stark glänzend, hart und dehnbar; kann zu dünnen Blechen und feinem Draht ausgedehnt werden; läfst sich in der Hitze etwas schweifsen. Von 8,66 bis 8,93 spec. Gewicht. Sehr strengflüssig und *magnetisch*. — Es oxydirt sich nicht sehr leicht. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen läuft es aber wie Stahl an; Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es in der Wärme langsam auf, viel leichter Salpetersäure. Man kennt mehrere Oxydationsstufen des Nickels. Das basische Oxyd enthält gleiche Atome Metall und Sauerstoff, ist im reinen

Zustande dunkelgrau und bildet mit Wasser ein grünes Hydrat, mit Säuren im wasserleeren Zustande gelbe, im wasserhaltenden grüngefärbte Salze. Die Lösungen der Nickelsalze werden durch Alkalien grün gefällt, der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigen fixen Alkalien, aber in überschüssigem Ammoniak mit blauer oder violetter Farbe auf. Kaliumeisencyanür fällt sie weifsgrünlich, Hydrothionsäure fällt sie meistens nicht, aber auflösliche Schwefelmetalle fällen sie schwarz; Gallustinktur schmutzig-weifs. Sie wirken brechenerregend. Ferner ein Hyperoxyd von schwarzer Farbe. — Mit *Chlor* verbindet sich Nickel beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu Chlornickel, Ni $Cl_2$, von gelber Farbe, das anfangs in Wasser wenig löslich ist, sich aber später mit grüner Farbe auflöst. Auch mit *Schwefel* vereinigt sich das Nickel beim Erhitzen unter Feuererscheinung zu Schwefelnickel, einer graugelben, metallischglänzenden Masse, die vom Magnet gezogen wird. Nickelverbindungen ertheilen Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der äufsern Flamme eine röthliche Farbe. — Bis jetzt ist keine Verbindung von Nickel officinell. Man wendet aber in neuern Zeiten seine Legirung mit Kupfer (und Zink), die unter dem Namen *Weifskupfer, Neusilber, Argentan*, bekannt ist, zu Geschirren und allerlei Geräthschaften an. Die Verbindung ist schön weifs, fast wie Silber, hart und dauerhaft und läfst sich gut bearbeiten.

## *XIV. Kupfer (Cuprum).* Symb. Cu.

Atomgew. = 395,70.

*Synonyme.* Aes, Venus.

Das Kupfer ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Es kommt ziemlich häufig vor; theils gediegen, oder oxydirt; für sich und in Verbindung mit Säuren; ferner als Schwefelkupfer, und mit andern Schwefelmetallen verbunden, im Kupferkies, Buntkupfererz u. s. w. Auch in organischen Körpern findet es sich in geringer Menge. (Vgl. hierüber *Sarzeau* in den Annales de chimie T. 44. p. 334, und Magaz. für Pharmacie, Bd. 32. S. 387.)

§. 818. Man erhält das Kupfer im Grofsen, indem Kupferoxydul oder kohlensaures Kupferoxyd mit Kohle geschmolzen werden. Oder Schwefelkupfer und Kupferkies werden wiederholt, anfangs zum Theil mit Zusatz von Schwefeleisen, dann für sich geröstet, und mit kieselerdehaltigen Fossilien, später unter Zusatz von Kohle und zuletzt vor dem Gebläse für sich eingeschmolzen. Oder das durch Verwitterung von Schwefelkupfer entstandene schwefelsaure kupferoxydhaltige Wasser (Cämentwasser) wird mit metallischem Eisen vermengt. Auf gleiche Weise erhält man es im Kleinen zum medicinischen Gebrauch höchst feinzertheilt, wenn in eine verdünnte salpetersaure (S. 541) oder schwefelsaure (S. 544) Kupferoxydlösung Eisenstückchen gelegt werden. — Die Kohle reducirt das Kupferoxydul und kohlensaure Kupferoxyd. — Durch wiederholtes Rösten und Schmelzen des Schwefelkupfers oder Kupferkieses mit Eisen und kieselhaltigen Fossilien werden die fremden Substanzen verschlackt und entfernt. Durch Rösten des so gereinigten Schwefelkupfers für sich wird es wieder zerlegt, Schwefel entweicht gröfstentheils als Säure und das Kupfer bleibt als Oxyd zurück; Kohle reducirt das so ziemlich gereinigte Oxyd, und durch nochmaliges Schmelzen unter Mitwirkung des Gebläses werden noch alle Beimischungen oxydirt und entfernt. — Eisen zerlegt die Kupfersalze und fällt metallisches Kupfer (S. 540).

§. 819. Die *Eigenschaften* des Kupfers sind: Es hat

eine hellbräunlichrothe Farbe, ist stark glänzend, krystallisirt in Octaedern und Würfeln. Ist sehr hart und elastisch zähe, stark klingend, ziemlich dehnbar, läfst sich zu sehr dünnen Blättchen ausdehnen, wobei seine Farbe mehr in Gelb übergeht (falsches Blattgold), und in sehr feinen Draht ziehen; hat hakigen Bruch. Das feinzertheilte gefällte Kupfer ist ein mattes Pulver, das durch Druck Kupferglanz annimmt. Spec. Gewicht 8,723 bis 8,878. Schmilzt erst in der Weifsglühhitze und verflüchtigt sich in noch höherer Temperatur.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs eine schöne hoch bräunlichrothe Farbe und starken Glanz besitzen, sich in Salpetersäure vollständig auflösen; die Auflösung darf weder durch Schwefelsäure noch durch lösliche Chlormetalle getrübt werden und mufs sich, mit überschüssigem Aetzammoniak versetzt, vollständig zu einer dunkelblauen Flüssigkeit wieder auflösen.

*Anwendung.* Das Kupfer wird zum Theil im metallischen Zustande als feine Kupferfeile, gefälltes Kupfer (s. o.) innerlich verschrieben; vorzüglich dient es aber oxydirt und mit Säuren verbunden zu mehreren Arzneimitteln. — Im gemeinen Leben und in den Künsten wird es seit den ältesten Zeiten zu vielen Geräthschaften, zu Münzen u. s. w. benutzt. Zu Geschirren dient es auch in der Pharmacie, die sich wegen ihrer Dauerhaftigkeit empfehlen. Sie müssen aber *sehr reinlich* gehalten werden, sonst vergiften sie die in ihnen bereiteten Arzneimittel. Gewöhnlich werden sie mit reinem Zinn überzogen (S. 143). Man hat darauf zu sehen, dafs diese Verzinnung immer gut erhalten, und öfter erneuert werde.

## *Kupfer und Sauerstoff.*

§. 820. Das Kupfer bleibt bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft unverändert (nur in Berührung mit Luft und Wasser, besonders salzhaltigem, oxydirt es sich, rostet. Verbindet man das Kupfer mit Zink oder Eisen, so schützen diese es vor dem Rosten [s. unten]). Beim Erhitzen zieht es aber Sauerstoff an. Es gibt zwei Oxydationsstufen des Kupfers: *Kupferoxydul* und *Kupferoxyd.*

### *Kupferoxydul (Cuprum oxydulatum, Oxydum cuprosum).*

Formel: $Cu_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Kupfer | = | 791,39 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Kupferoxydul | = | 891,39 |

Findet sich in der Natur als Rothkupfererz (s. Bd. 2). — Bildet sich beim Erhitzen des metallischen Kupfers mit concentrirter Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung; oder beim Glühen von gleichen At. Kupfer und Kupferoxyd. (4 Theile feinzertheiltes gefälltes oder gefeiltes Kupfer werden mit 5 Theilen Kupferoxyd [reinem Kupferhammerschlag] innig gemengt und in einem verschlossenen Tiegel stark geglüht.) Sehr rein erhält man es, wenn Schweinfurter Grün mit überschüssigem Aetzkali erhitzt und das gebildete arsensaure Kali durch Auswaschen entfernt wird. Oder Kupferchlorid wird bis zum Schmelzen erhitzt, um es in Kupferchlorür zu verwandeln, dieses schmilzt man mit $^6/_{10}$ kohlensaurem Natron geliude, und laugt mit Wasser aus. Auch bildet es sich nach *Nöggerat*, wenn Kupfer der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt wird, so dafs der Luftzutritt etwas

gehemmt ist (*Schweigger's* Journal n. R. Bd. 13. S. 129); ferner beim Kocheu eines Kupferoxydsalzes mit Zucker oder Honig; beim Zusammenbringen von Salmiakgeist mit überschüssigem Kupfer, unter Ausschlufs der Luft. — Die *Eigenschaften* des Kupferoxyduls sind: Das natürlich vorkommende findet sich krystallisirt in cochenillrothen, ins Bleigraue gehenden regelmäfsigen Octaedern und deren Abänderungen, von 6,0 spec. Gewicht. Das künstliche ist ein bräunlichrothes Pulver. — Mit Wasser bildet es ein Hydrat, *Kupferoxydulhydrat*, welches durch Zerlegung des Kupferchlorürs mit einem Alkali erhalten wird. — Ein pomeranzengelbes Pulver, welches in der Hitze sein Wasser verliert, und an der Luft nach und nach in Oxydhydrat übergeht.

Mit Säuren bildet es die *Kupferoxydulsalze*. Diese sind weifs oder roth. Alkalien scheiden aus ihnen gelbes Hydrat, welches in überschüssigem Ammoniak sich zu einer farblosen, an der Luft blau werdenden Flüssigkeit auflöst; phosphorsaure Alkalien fällen die Lösungen der Kupferoxydulsalze weifs, der Niederschlag wird an der Luft blaugrünlich; Kaliumeiseneyanür fällt sie ebenfalls weifs, der Niederschlag wird an der Luft braun; lösliche Iodmetalle fällen sie auch weifs, Hydrothionsäure bewirkt einen braunen Niederschlag. Sie verwandeln sich an der Luft schnell in Kupferoxydsalze. — Keine Verbindung des Kupferoxyduls ist officinell.

## *Kupferoxyd* (*Cuprum oxydatum*). Formel: Cu O.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kupfer | = | 395,70 |
| 1 At. Sauerstoff | = | 100,00 |
| 1 At. Kupferoxyd | = | 495,70 |

*Synonyme.* Kupferhammerschlag, Kupferasche, Kupferblumen (Oxydum cupricum, Flores Cupri, Crocus veneris).

Die Kupferblumen kannten die Alten. — Unrein findet sich das Oxyd natürlich als Kupferschwärze.

§. 821. Das Kupfer verwandelt sich beim Erhitzen bis zum Glühen an der Luft in Oxyd, indem es erst gelb, dann violett wird, und sich nach und nach mit einem bräunlichschwarzen Ueberzug bedeckt, der durch Hämmern leicht abfällt (*Kupferhammerschlag*. — Es zeigt bei allmähligem Erhitzen, analog dem Eisen [Seite 514], fast alle Regenbogenfarben). In der Weifsglühhitze verbrennt das Kupfer mit hellem grünlichem Licht zu Oxyd (*Kupferblumen*). Salpetersäure greift es schon in der Kälte an, und bildet damit salpetersaures Kupferoxyd. Salzsäure löst es bei völligem Ausschlufs der Luft selbst in der Hitze nicht auf, aber unter Luftzutritt bildet sich bei Berührung mit der Säure Kupferoxyd, was sich mit derselben in Chlorür oder Chlorid und Wasser zerlegt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, oxydirt sich dasselbe nur in der Hitze auf Kosten eines Theils Säure, der als schweflige Säure entweicht, vollkommen, und bildet schwefelsaures Kupferoxyd. — Durch Zerlegen eines dieser Salze mit einem Alkali und Erhitzen des Hydrats mit Wasser, oder Glühen des gewaschenen Rückstandes, erhält man das reine Oxyd; am einfachsten aber durch Zerlegen des salpetersauren Kupferoxyds (S. 541) in schwacher Glühhitze. (Das in einer Porcellanschale zur Trockne gebrachte Salz glüht man in einem bedeckten hessischen Tiegel.

§. 822. Die *Eigenschaften* des Kupferoxyds sind: Es ist kohlschwarz oder bildet bräunlichschwarze, spröde Schuppen oder ein bräunlichschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend schwärzer wird; geschmacklos; spec. Gewicht 6,13; unlöslich in Wasser; feuerbeständig. — Wird durch Glühen mit Kohle (ebenso auch das Oxydul) reducirt. Nach *Magnus* wird es durch Wasserstoff noch weit unter der Glühhitze reducirt. Bringt man erhitztes Kupferoxyd in ein Gefäfs mit Wasserstoffgas und verschliefst alles, so geschieht die Reduction unter Feuerentwickelung. — Das Oxyd, so wie die Kupferoxydsalze (s. u.) ertheilen der Flamme von Weingeist eine schöne *grüne*, von brennenden Kohlen eine *blaue Farbe*. — Man wendet das Kupferoxyd vorzüglich zur Elementar-Analyse organischer Körper an.

Mit Wasser bildet es das *Kupferoxydhydrat*, welches durch Niederschlagen der wässerigen Lösung eines Kupferoxydsalzes mit einem reinen Alkali, oder durch Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft, erhalten wird. — Blaugrüne oder grünlichblaue, leicht zerreibliche Masse oder Pulver, schmeckt widerlich metallisch, wirkt brechenerregend, giftig (Gegengift: Zucker, Eiweifs?). — Wird schon in kochendem Wasser schwarz und verliert das Hydratwasser.

§. 823. Mit Säuren bildet das Kupferoxyd die *Kupferoxydsalze*. Diese sind im wasserleeren Zustande meistens weifs, im wasserhaltigen blau oder grün; meistens in Wasser löslich; schmecken widerlich metallisch, und wirken brechenerregend, giftig (Gegenmittel: Zuckersyrup in beträchtlicher Menge). Reine Alkalien fällen die Lösungen der Kupferoxydsalze grün oder blau. Der Niederschlag löst sich in überschüssig zugesetztem Aetzammoniak mit tief azurblauer Farbe auf, aber in fixen Alkalien ist er unauflöslich und wird durch Kochen mit denselben schwarz; eben so wird die blaue ammoniakalische Kupferauflösung durch Kochen mit einem fixen Alkali entfärbt und es lagert sich schwarzes Kupferoxyd ab. Kohlensaure Alkalien fällen die Kupferoxydsalze hellbläulichgrün, oder hellgrünlichblau, der Niederschlag ist in überschüssigen kohlensauren Alkalien auflöslich. Lösliche Cyanmetalle (nach *Pagenstecher* auch reine Blausäure) fällen sie gelb. Zusatz von Salzsäure machen den Niederschlag weifs käsig (vergl. Magaz. für Pharmac. Bd. 8. S. 89). Lösliche Eisencyanür-Cyanmetalle fällen sie rothbraun, lösliche Iodmetalle grauweifs, wobei sich die Flüssigkeit braun färbt (S. 257), Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle dunkelbraun, Gallustinktur braun. — Die geistige Quajakholztinktur bringt mit Kupferoxydsalzen unter Zusatz von Blausäure oder einem blausäurehaltigen Wasser (*Aqua cerasor* etc.) eine blaue Farbe hervor. Phosphor bewirkt einen blauen Niederschlag. Mehrere Metalle, Zink, Kadmium, Eisen, Blei, fällen sie metallisch. — Vor dem Löthrohr geben mit Salzsäure befeuchtete kupferhaltige Substanzen (Mineralien u. s. w.) der Flamme eine blaue Farbe. Mit Borax oder Phosphorsalz geben sie in der äufsern Flamme eine grüne, in der innern eine braune Perle; mit kohlensaurem Natron erhält man in der innern Flamme reducirtes Kupfer.

Ueber das von *Thenard* entdeckte *Kupferhyperoxyd* siehe *Berzelius* Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl. Bd. III. S. 307.

## *Kupfer und Stickstoff.*

*Salpetersaures Kupferoxyd*, $CuO, N_2O_5$ (*Cuprum nitricum oxydatum, Nitras cupricus*). Die Salpetersäure greift das Kupfer schon in der Kälte stark an (S. 539), und bildet, unter Entwickelung von Stickoxydgas, salpetersaures Kupferoxyd. Man gewinnt das salpetersaure Kupferoxyd auch als Nebenprodukt bei der Reinigung des Silbers durch Kupfer. Das Salz krystallisirt aus der Auflösung in lasurblauen vierseitigen (geraden rhombischen?) Säulen, die leicht in Wasser löslich sind, und an der Luft zerfliefsen. Dieses Salz verpufft leicht mit verbrennlichen Körpern in der Hitze oder durch den Schlag. In Stanniol eingewickelt erhitzt es sich oft von selbst bis zum Glühen (S. 498). Wird die Auflösung mit salpetersaurem Ammoniak versetzt und abgedampft, so entsteht öfter eine heftige Explosion. — Nicht officinell. Ist aber Bestandtheil des *Augensteins* (*Lapis divinus*), welcher durch rasches Schmelzen von gleichen Theilen Kupfervitriol, Alaun und Salpeter in dem Krystallwasser dieser Salze, Zusatz von $1/8$ Kampher und schnelles Ausgiefsen der fliefsenden Masse auf ein kaltes Blech, erhalten wird. — Es kann, mit Schwefelsäure zerlegt, auf Salpetersäure und schwefelsaures Kupferoxyd benutzt werden (s. S. 544). Dient ferner vorzüglich zur Darstellung von reinem Kupferoxyd (S. 539).

## *Kupferoxyd-Ammoniak* (*Cuprum ammoniatum*).

*Synonyme.* Flüchtige Kupfertinktur (Ammonias cupricus, Tinct. Veneris volatilis).

*Boerhaave* führte im 18ten Jahrhundert diese Verbindung als Arzneimittel ein.

§. 824. Man erhält diese Verbindung, wenn Kupferfeile, oder feine Kupferbleche, mit flüssigem Aetzammoniak (Salmiakgeist) in einem nur zum achten Theil davon erfüllt werdenden Gefäfs (Medicinglas), unter Zutritt der atmosphärischen Luft, kalt in Beruhrung gelassen wird, bis eine gesättigte dunkelblaue Flüssigkeit entstanden ist. Der Stopfer des Glases wird hierbei öfters gelüftet, und die Kupfertheile so herumgeschwenkt, dafs sie an den Wänden des Gefäfses über der Flüssigkeit anhängen. Schneller erhält man dieselbe durch Auflösen des (etwas salzhaltigen, *Berzelius*) Kupferoxyds in Salmiakgeist. — Eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus welcher eben so gefärbte Krystalle anschiefsen. — Bringt man die blaue Flüssigkeit eine Zeitlang in einem verschlossenen Gefäfse mit Kupfer in Berührung, so wird sie entfärbt und wasserhell. Sie ist in *Kupferoxydul-Ammoniak* umgewandelt. An der Luft wird sie, durch Anziehen von Sauerstoff, schnell wieder blau.

*Anwendung.* Jetzt wird dieses Mittel wenig mehr für sich angewendet. Allein zur Darstellung der *Aq. antimiasmatica Köchlini* wird es bereitet (S. 543). — Ist auch ein Reagens auf arsenige Säure (S. 306).

## *Kupfer und Chlor.*

*Kupferchlorür*, $Cu_2Cl_2$, *einfach Chlorkupfer*, wird erhalten durch gelinde glühendes Schmelzen des Kupferchlorids, bis es in eine braune krystallinische Masse verwandelt ist (S. 538) u. s. w. — Weifses Pulver;

schmilzt vor dem Glühen und erstarrt bei langsamem Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse; bei schnellem Erkalten wird es braun, Harz-ähnlich (*Resina Cupri, Boyle*); ist bei Ausschlufs der Luft ziemlich feuerbeständig, in einem Luftstrom hingegen sehr flüchtig. — In Wasser ist es kaum löslich. In wässeriger Salzsäure löst es sich auf, die heifs gesättigte Lösung ist braun, setzt äufserst glänzende weifse Krystalle ab, trübt sich bei Wasserzusatz, wo weifses Chlorür niederfällt, wird an der Luft grün und verwandelt sich in Chloridlösung. (Uebergiefst man das weifse Pulver mit Eisenvitriollösung, so erhält man metallisches Kupfer und Eisenchlorid. — Nicht officinell. — Dient zur Darstellung des Kupferoxyduls (S. 538).

*Kupferchlorid* (*Chloretum cupricum*). Formel: $Cu\,Cl_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Kupfer | = 395,70 |
| 2 At. Chlor | = 442,65 |
| 1 At. Kupferchlorid | = 838,35 |

*Synonyme.* Des wasserhaltigen: salzsaures Kupferoxyd (Cuprum muriaticum oxydatum, Bichloretum Cupri cum aqua).

§. 825. Das wasserhaltende Kupferchlorid erhält man durch Auflösen des Kupfers in concentrirter Salzsäure unter hinreichend Luftzutritt, die Auflösung erfolgt langsam unter Wasserstoffgasentwickelung; durch Zusatz von Salpetersäure in kleinen Portionen befördert man die Auflösung sehr. Oder man löst Kupferoxyd, Oxydhydrat, oder kohlensaures Kupferoxyd in Salzsäure auf. Die gesättigte und filtrirte Auflösung läfst man durch Verdunsten in gelinder Wärme krystallisiren. (Die Salzsäure zerlegt auch schwefelsaures Kupferoxyd, siehe unten.) — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in smaragdgrünen vierseitigen Säulen, oder in feinen Nadeln von sehr scharfem Geschmack. — Verwandelt sich beim gelinden Erhitzen, unter Wasserabscheidung, in wasserfreies Kupferchlorid, und bei stärkerer Erhitzung bis zum Schmelzen, unter Entwickelung von Chlor, in Kupferchlorür. Das wasserfreie Chlorid ist gelb, entsteht auch durch Verbrennen des Kupfers in Chlorgas, zerfliefst an der Luft. — Wenig Kali fällt aus der Lösung des Kupferchlorids eine Verbindung von Oxyd mit Chlorid, ein grünes Pulver, welches beim Erhitzen braun wird. Kommt natürlich vor als Salzkupfererz (Bd. 2). Das *Braunschweigger Grün* ist eine ähnliche Verbindung. Man bereitet es, indem zerschnittene Kupferbleche mit Salzsäure oder Salmiaklösung öfter befeuchtet werden, bis sich ein dicker grüner Ueberzug gebildet hat, den man abkratzt, wäscht und trocknet. Versetzt man ihn mit etwas Weinstein, so wird die Farbe mehr blaugrün. — Die Farbe ändert sich nicht unter Einflufs von Licht und Luft. — Zerfliefst an der Luft, ist sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist löslich.

*Anwendung.* Das wässerige Kupferchlorid ist für sich nicht in der Medicin gebräuchlich, macht aber einen Bestandtheil des *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* und der *Aqua antimiasmatica* (s. u.) aus.

*Kupferchlorid-Chlorammonium.*

*Synonyme.* Salzsaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprum ammoniato-muriaticum, Murias seu Hydrochloras ammonico-cupricus). Im verdünnten Zustande: Aqua antimiasmatica.

Diese Mischung wurde in neueren Zeiten von *Beiſser* und *Köchlin* als Arzneimittel eingeführt.

§. 826. Man erhält die concentrirte Lösung von Kupferchlorid - Chlorammonium nach der Vorschrift von *Köchlin*, wenn dem nach dem §. 824 bereiteten flüssigen Kupferoxyd-Ammoniak so viele Salzsäure zugesetzt wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist, und die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. *Buchner* änderte die Vorschrift dahin ab, daſs 35 Gran in der Kälte bereitetes kohlensaures Kupferoxyd (S. 548) in verdünnter Salzsäure aufgelöst wird, die neutrale Auflösung wird mit einer Unze Salmiak und so viel Wasser versetzt, daſs das Ganze 5 Unzen beträgt. Dieses ist der *Liquor Cupri ammoniato-muriatici*. — Zwei Drachmen hievon mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die *Aqua antimiasmatica*.

*Anwendung.* Die Aqua antimiasmatica wird innerlich, bei Syphilis u. s. w., gegeben.

Die *Kupfersalmiakblumen* (*Flores Salis Ammoniaci Veneris*, *Ens Veneris*), welche ehedem officinell waren, gehören auch hierher. Sie wurden bereitet, indem man 1 Theil trockenen Kupfervitriol mit 2 Theilen Salmiak mengte und sublimirte, welche Sublimation 2—3mal wiederholt wurde. Eine grünlichgelbe Salzmasse.

Von den analogen Verbindungen des *Kupfers* mit *Brom* und *Iod* ist bis jetzt nichts officinell. — Die Darstellung des *Kupferiodürs* s. S. 252. — Ein grauweiſses Pulver, unlöslich in Wasser. — Dient zur Darstellung des Iods (ebendas.).

## *Kupfer und Schwefel.*

*Kupfersulfür*, $Cu_2S$, *Kupfersulfuret*, *Berz.*, *einfach Schwefelkupfer*, *halb Schwefelkupfer* (*Cuprum sulphuratum*, *Sulphuretum Cupri* seu *cuprosum*) findet sich natürlich als *Kupferglanz*, *Kupferglas* (siehe Bd. 2). Wird künstlich erhalten, wenn 2 At. Kupfer und 1 At. Schwefel feingepulvert schnell zusammengerieben, wo von selbst Entzündung eintritt, oder zusammengemischt in verschlossenen Gefäſsen erhitzt werden. — Die Verbindung erfolgt bei schnellem Erhitzen unter stärkerer Feuerentwickelung, als die Verbindung des Schwefels mit Eisen (S. 526). — *Eigenschaften:* Der Kupferglanz krystallisirt in schwärzlich bleigrauen sechsseitigen Säulen und deren Abänderungen, von 5,69 spec. Gew. Das künstliche Kupfersulfür hat dieselbe Farbe wie das naturliche; geschmacklos; unlöslich in Wasser. Leichter schmelzbar als Kupfer.

Ehedem war das Schwefelkupfer unter dem Namen *gebranntes Kupfer* (*Cuprum* seu *Aes ustum*) officinell. — Dieses wurde auch durch Cämentiren (S. 186) von Kupferblechen mit Kochsalz und Auswaschen des oxydirten Theils mit Wasser erhalten. In diesem Fall erhielt man nur unreines Kupferoxyd.

*Kupfersulfid*, $CuS$, (*Kupferbisulfuret*, *Berz.*), *doppelt Schwefelkupfer*, *einfach Schwefelkupfer* (*Cuprum bi-sulphuratum*, *Bisulphuretum Cupri*, *Sulphuretum cupricum*) findet sich naturlich als *Kupferindig* (siehe Bd. 2) Wird erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Hydrothionsäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall (deshalb ist die Hydrothionsäure ein Reagens auf Kupfer, und Kupferoxydsalze auf Hydrothionsäure S. 280). Das natürliche ist eine schwarzblaue, zerreibliche Masse, das durch Fällen auf nassem Wege künstlich erhaltene

erscheint beim Niederschlagen dunkelbraun, wird durch Trocknen schwarz, mit einem Stich ins Blaugrüne. — Läfst beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen 1 At. Schwefel fahren. Unter Wasser, bei Ausschlufs der Luft, bleibt es unverändert, ist auch in verdünnten wässerigen Säuren, so wie in ätzenden und Schwefelalkalien unauflöslich; während dem Trocknen säuert es sich sehr schwach, so dafs es Lakmus röthet, aber ohne einen sauren Geschmack zu zeigen. An feuchter Luft, besonders wenn es öfter mit Wasser befeuchtet wird, verwandelt es sich aber nach und nach in schwefelsaures Kupferoxyd. — Nicht officinell. Kupferoxydsalze werden angewendet zur Bestimmung der Hydrothionsäure in Schwefelwässern, wobei sich immer Kupfersulfid bildet.

*Schwefligsaures Kupferoxydul,* $Cu_2O, SO_2$, erhält man durch Uebergiefsen von feingepulvertem schwefelsaurem Kupferoxyd mit wässeriger schwefliger Säure als rothes krystallinisches Pulver.

Höhere Schwefelungsstufen des Kupfers erhält man beim Fällen eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelleberlösungen, die 3, 4 bis 5 At. Schwefel gegen 1 At. Kalium enthalten. Es sind braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

## *Schwefelsaures Kupferoxyd (Cuprum sulphuricum oxydatum).*

Formel: $CuO, SO_3, H_2O + 4aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kupferoxyd | = | 495,70 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 1 At. wasserfreier Kupfervitriol | = | 996,87 |
| 1 At. Halhydratwasser | = | 112,48 |
| 4 At. Krystallwasser | = | 449,92 |
| 1 At. krystallisirter Kupfervitriol | = | 1559,27 |

*Synonyme.* Kupfervitriol, blauer Vitriol, blauer Galitzenstein (Sulphas Cupri seu cupricus cum Aqua, Vitriolum coeruleum, Vitriolum Veneris, de Cypro).

Der Kupfervitriol war den Alten schon bekannt. — Findet sich natürlich aus Kupferkies u. s. w. ausgewittert.

§. 827. Schwefelsäure greift das Kupfer nur in concentrirtem Zustande in der Hitze an (S. 539) und löst es auf. Die verdünnte greift es bei Ausschlufs der Luft kaum an; wirken aber Luft und wässerige Säuren zugleich ein, so oxydirt und löst es sich leicht auf. — Im Grofsen wird das schwefelsaure Kupferoxyd aus den Cämentwässern durch Krystallisation erhalten. Oder gerösteter Kupferkies, natürliches oder künstliches Schwefelkupfer, wird verwittern gelassen, ausgelaugt und die Lauge krystallisirt. (Man bestreut auch Kupferbleche mit Schwefel, glüht sie, löscht sie in Wasser ab, und verdampft das Wasser zum Krystallisiren. — An den hölzernen Behältern, welche zum Ablagern der trübenden Theile dienen, erzeugt sich öfter durch theilweise Zerlegung des in der Lauge befindlichen schwefelsauren Kupferoxyduls metallisches Kupfer. — Vergl. Magaz. f. Pharm. Bd. 11. S. 150). — Nach *Berard* läfst sich Kupfer auch in *verdünnter* Schwefelsäure in beträchtlicher Quantität schnell auflösen, indem man zerkleinerten Kupferabgang u. s. w. in Bleikästen etc. damit befeuchtet, und, nachdem sie ziemlich angegriffen sind, mit derselben Säure übergiefst, welche man, nachdem sie das Kupferoxyd aufgenommen hat, in einen 2ten, 3ten Kasten mit Kupferabgang giefst, bis sie gesättigt ist, worauf verdampft wird. Man verfährt überhaupt, wie bei der Zinnauflösung S. 500 angeführt ist. — Ist der Kupfervitriol zu eisenhaltig, so läfst er sich durch gelindes Calciniren reinigen, das Eisen oxydirt sich hiebei vollständig, die Schwefelsäure ent-

weicht zum Theil, und beim Auflösen der Masse bleibt das Eisenoxyd gröfstentheils zurück. — Auch durch Erhitzen der Lösung mit etwas Salpetersäure, Versetzen mit Kupferoxydhydrat, Digeriren und Filtriren läfst sich derselbe reinigen. Die filtrirte Lösung wird zum Krystallisiren verdampft. — Im Kleinen wird Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, das erzeugte schwefelsaure Kupferoxyd in Wasser gelöst oder krystallisirt. (Hierbei wird ein Theil der Schwefelsäure gänzlich ihres Sauerstoffs beraubt und Schwefelkupfer gebildet, es entsteht ferner schwefelsaures Kupferoxydul.) Vitriolöl wird mit ⅓ Wasser verdünnt, oder man wendet den gereinigten Rückstand von der Aetherbereitung an, erhitzt ihn in einem geräumigen Glaskolben oder Schmelztiegel, und trägt nach und nach zerkleinertes Kupfer zu, so lange sich dieses auflöst; vermischt die Masse mit 4—6 Theilen Wasser, filtrirt und dampft ab zum Krystallisationspunkt. Der Vitriol schiefst beim Erkalten an. — Auch salpetersaures Kupferoxyd (S. 541), das man als Nebenprodukt bei Reinigung des Silbers gewinnt, läfst sich auf Kupfervitriol benutzen, indem man es mit Schwefelsäure zerlegt, wobei gleichzeitig Salpetersäure gewonnen wird.

Die Aetiologie bei Bereitung im Grofsen ist der beim Eisenvitriol gleich. — Verdünnte Schwefelsäure greift das Kupfer fast gar nicht an, ausgenommen auf die hier oben angeführte Art, wo Luft und Säure zugleich einwirken; auch die concentrirte nicht in der Kälte; beim Erhitzen zerlegt aber das Kupfer einen Theil derselben in schweflige Säure, welche entweicht, und Sauerstoff, der mit dem Kupfer in Verbindung tritt. Die unzerlegte Säure nimmt das Kupferoxyd auf. Die Zerlegung des salpetersauren Kupferoxyds durch Schwefelsäure ist der Zerlegung des Salpeters, S. 222, gleich.

§. 828. Die *Eigenschaften* des schwefelsauren Kupferoxyds sind: Es krystallisirt in lasurblauen, schiefen rhomboidischen und ungleich sechsseitigen u. s. w. Säulen, von 2,2 spec. Gew. Hat einen herben, widerlichen Metallgeschmack, röthet Lakmus. — An der Luft beschlägt das Salz mit einem weifsen Pulver. Bei 100° verliert es sein Krystallisationswasser und es bleibt das Halhydrat des schwefelsauren Kupferoxyds als ein weifses Pulver (*sympathetisches Pulver, pulvis sympatheticus*) zurück; bei 200° verliert es sein Halhydratwasser. — In heftiger Glühhitze wird es zerstört; es entweicht schweflige Säure und Sauerstoffgas, und Kupferoxyd bleibt. Weinstein zerlegt den Kupfervitriol auf nassem Wege; es bildet sich saures weinsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kali, *Planche;* auch Salzsäure zerlegt es schon in der Kälte, die blaue Flüssigkeit wird grün und Weingeist trübt die Lösung nicht. Beim Abdampfen krystallisirt Kupferchlorid, die Schwefelsäure wird vollkommen abgeschieden. Das krystallisirte Salz löst sich in 4 Theilen kaltem und 2 Theilen heifsem Wasser. Nach *Brandes* und *Gruner* (*Trommsdorff's* n. Journ. d. Pharmac. Bd. 12. St. 1. S. 92) lösen 1 Theil Wasser bei 10° R. 0,37; bei 25° 0,54; bei 30° 0,59; bei 40° 0,87; bei 50° 0,78; bei 60° 0,92; bei 70° 1,29; bei 80° 1,81; bei 83° 2,09 Kupfervitriol. Versetzt man die Lösung mit wenig Aetzkali, so schlägt sich *basisch schwefelsaures Kupferoxyd* als ein hellgrünes voluminöses Pulver nieder. (Vergl. auch *Bruner* in *Poggendorff's* Annalen Bd. 15. S. 476.) — In Weingeist ist er unlöslich. (Bildet durch Vertretung des Halhydratwassers durch andere Salze viele Doppelsalze.)

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Kupfervitriol mufs die angegebene Krystallform haben, schön blau seyn, sich leicht und vollständig in Wasser lösen. Mit Aetzammoniak (Salmiakgeist) im Ueberschufs versetzt, sich darin vollständig zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auflösen. Eisenoxyd, wenn er solches enthielt, wird hier zurückbleiben. Auf Zinkgehalt prüft man ihn, indem man die Auflösung sauer macht und so lange Schwefelwasserstoff durchleitet, als sich noch ein Niederschlag bildet, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Zinkoxyd.

*Anwendung.* Der Kupfervitriol wird äufserlich bei Wunden u. s. w. verwendet. (Ueber die Anwendung desselben gegen chronische Diarrhöen in Verbindung mit Opium s. Magaz. für Pharmac. Bd. 21. S. 82.) In der Pharmacie dient er zu andern kupferhaltigen Präparaten. — Er wird ferner zu Malerfarben benutzt. Die Getreidekörner zur Saat benetzt man auch mit einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol, um die Bildung des Brandes zu verhindern.

***Basisch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (Cuprum sulphurico-ammoniatum).*** **Formel: $CuO, SO_3, 2N_2H_6 + aq.$**

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Kupferoxyd | = | 495,70 |
| 1 At. Schwefelsäure | = | 501,17 |
| 4 At. Ammoniak | = | 428,95 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. bas. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak | = | 1538,30 |

*Synonyme.* Kupfersalmiak (Sulphas biammonico-cupricus, Cuprum ammoniacale).

Die Bereitung des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks lehrte zuerst, wiewohl unvollständig, *Weifsmann* 1757. *Acoluth* gab 1799 das jetzt gebräuchliche Verfahren an.

§. 829. Zur Bereitung des basischen schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks wird reiner Kupfervitriol gepulvert, und so lange in concentrirten Salmiakgeist getragen, als er davon aufgelöst wird. Die filtrirte, gesättigte, blaue Flüssigkeit wird mit Alkohol vermischt, wo sich das Salz ausscheidet. Will man schöne regelmäfsige Krystalle erhalten, so giefse man vorsichtig 2 Theile höchst rectificirten Weingeist über die Flüssigkeit, so dafs derselbe nicht damit vermischt wird (man läfst ihn langsam an den Wänden des ruhig stehenden Glases herablaufen), und stellt das Glas ruhig bei Seite. Nach 8 bis 14 Tagen ist das Salz krystallisirt (S. 165).

*Erklärung.* Das schwefelsaure Kupferoxyd wird anfangs vom Ammoniak zerlegt, das ausgeschiedene Oxyd löst sich aber in überschüssigem Ammoniak auf (S. 540); die Schwefelsäure bildet nun mit Ammoniak und Kupferoxyd ein basisches Doppelsalz. Weingeist verbindet sich mit dem Wasser, und schlägt das Salz, welches darin unlöslich ist, nieder.

§. 830. Die *Eigenschaften* des basischen schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks sind: Es krystallisirt in azurblauen, geschoben vierseitigen Säulen mit abgestumpften stumpferen Seitenkanten, und 2 Flächen zugeschärft. Das durch *Schütteln* mit Weingeist erhaltene ist heller von Farbe und in kleinen Nadeln krystallisirt. Schmeckt widerlich metallisch, reagirt alkalisch. — An der Luft zerfallt es leicht unter Verlust von Ammoniak zu einem grünen Pulver. Mufs darum in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Dieses gilt vorzüglich von dem klein krystallisirten

Salz. Das in grofsen regelmäfsigen Krystallen angeschossene ist aber ziemlich luftbeständig. In Wasser ist es leicht löslich; wird aber die Lösung sehr verdünnt, so trübt sie sich und setzt basisch schwefelsaures Kupferoxyd ab. Unlöslich in Weingeist.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Es mufs schön dunkelblau und krystallisirt seyn, sich leicht und vollständig in Wasser lösen (grünes, nur zum Theil lösliches, mufs verworfen werden).

*Anwendung.* Wird innerlich gegeben, in Pulver- und Pillenform, auch in Lösungen. Es wird durch jede Säure zersetzt, durch fixe Alkalien, viele Salze u. s. w. (siehe Schwefelsäure, Ammoniak und Kupfersalze). In 240 Theilen Wasser gelöst ist es das *blaue Augenwasser* (*Aqua saphirina*), dieses wird auch durch Vermischen von Salmiak, Grünspan und Kalkwasser, oder kaltes Digeriren einer Mischung von Salmiak und Kalkwasser in einem kupfernen Kessel, bis die Flüssigkeit blau ist, erhalten. So bereitet, ist es ein Gemische von Kupferoxyd-Ammoniak und Chlorcalcium. — Dient auch als Reageus auf Arsen.

In einigen ausländischen Pharmacopöen wird anstatt reines, *kohlensaures Ammoniak* und Kupfervitriol genommen, oft werden beide Salze (3 Th. zu 2 Th.) nur zusammengerieben, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, und das Produkt bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eine andere *neutrale* Verbindung von *schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak* erhält man, wenn man schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd zusammen krystallisiren läfst. Hellblaue schiefe rhombische Säulen und deren Abänderungen; leicht löslich in Wasser. — Nicht officinell.

## *Kupfer und Phosphor.*

*Phosphorsaures Kupferoxyd* findet sich natürlich als *Pseudomalachit*, $P_2O_5$, 6 CuO, 6 aq. und *Olivenmalachit*, $P_2O_5$, 4 CuO, 2 aq. Wird künstlich erhalten durch Niederschlagen der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit phosphorsaurem Natron und Aussüfsen des Präcipitats, ist $P_2O_5$, 3 CuO. Das natürliche kommt in dunkelsmaragdgrünen Rectangulär-Octaedern krystallisirt vor. Das künstliche ist ein blafs blaugrünes Pulver; unlöslich in Wasser. — Wird als ein sehr milde wirkendes Kupfersalz angerühmt.

## *Kupfer und Arsen.*

Kupfer und Arsen vereinigen sich leicht durch Schmelzen. Das Produkt, *Arsenkupfer, Weifskupfer*, ist eine spröde, weifsgraue Legirung (s. Reagentien auf Arsen S. 306).

*Arsenigsaures Kupferoxyd*, 2 CuO, $As_2O_3$, *Scheel'sches Grün*, ist der *gelbgrüne* Niederschlag, welcher erhalten wird, wenn Kupferoxyd-Ammoniak oder die Lösung irgend eines Kupferoxydsalzes mit arseniger Säure und arsenigsauren Salzen zusammenkommt (s. Reagentien auf Arsen a. o. a. O.). — Man bereitet das Scheel'sche Grün, indem 3 Theile gepulverter weifser Arsen mit 8 Theilen ätzendem Kali und 16 Theilen Wasser so lange gekocht wird, bis sich anfängt Arsen als Pulver auszuscheiden. Diese Flüssigkeit giefst man, unter beständigem Rühren, in eine heifse Lösung von 8 Theilen Kupfervitriol in 48 Theilen Wasser, süfst den Niederschlag aus, digerirt ihn, wenn er zu hell ausfällt, mit schwacher Aetzkalilauge, und trocknet ihn in sehr gelinder Wärme. Der Niederschlag ist (wie oben erwähnt) grasgrün, unlöslich in Wasser, aber in den meisten Säuren und reinen Alkalien auflöslich. — Dient als Malerfarbe. — Giftig. — Arseniksaures Kupferoxyd findet sich natürlich in mehreren basischen Verbindungen als *Strahlerz, Kupferglimmer, Olivenerz, Linsenerz* und *Euchroit* (Bd. 2). Wird erhalten durch Niederschlagen eines Kupferoxydsalzes mit

arseniksaurem Kali. Die natürlichen Verbindungen kommen in grünen, zum Theil blauen Massen, theils krystallisirt vor. Das künstliche ist ein blafsbläuliches Pulver (S. 309), unlöslich in Wasser, ebenfalls sehr giftig.

## *Kupfer und Kohlenstoff.*

### *Kohlensaures Kupferoxyd (Cuprum carbonicum).*

Formel: $2\,CuO,\ CO_2 + aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Kupferoxyd | = | 991,39 |
| 1 At. Kohlensäure | = | 276,44 |
| 1 At. Wasser | = | 112,48 |
| 1 At. kohlensaures Kupferoxyd | = | 1380,31 |

*Synonyme.* Carbonas cupricus.

§. 831. Kohlensaures Kupferoxyd findet sich natürlich als *Kupferlasur* und *Malachit* (Bd. 2). Man erhält eine dem Malachit analoge Verbindung durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit einfach kohlensaurem Natron in der Wärme und Stehenlassen des Niederschlags an einem warmen Ort, bis er seine aufgequollene Beschaffenheit, bläulichgrüne Farbe etc. verloren und sich in ein schweres körnig krystallinisches Pulver verwandelt hat. — Der Malachit ist eine smaragdgrüne Masse, in Nadeln und Blättern krystallisirt (deren Kernform auch die schiefe rhombische Säule ist), oder faserig, dicht vorkommend. Das *Mineral-* oder *Berg-Grün* ist eine ähnliche Verbindung, das im Grofsen aus kupfervitriolhaltigem Grubenwasser erhalten wird, welches beim langsamen Durchsickern durch das Gebirge in besonders vorgerichteten Stollen oder Kasten sich absetzt (andere künstliche Bereitung). — Hierher gehört der beim Oxydiren des Kupfers an feuchter Luft erzeugte *Kupferrost, Grünspan.* — Beide Präparate dienen auch zur Darstellung anderer Kupferoxydsalze; letzteres auch wie das Bergblau als Malerfarbe. Der Malachit wird ferner zum Ausbringen auf Kupfer im Grofsen benutzt (s. Bd. 2). — Die Kupferlasur enthält auf 2 At. Kupferoxyd 3 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser, findet sich von gesättigt dunkel himmelblauer Farbe in schiefen rhombischen Säulen, eine Methode, es künstlich darzustellen, ist nicht bekannt, zerrieben kommt es als *Bergblau (Cendres bleues)* im Handel vor, läfst sich als eine Verbindung von neutralem Salz $CuO,\ CO_2$ mit Hydrat betrachten $CuO + aq.$

Ueber die natürlich vorkommenden Verbindungen des *Kupferoxyds* mit *Kieselerde*, *Kieselmalachit* und *Kupfersmaragd* s. Bd. 2.

## *Kupfer und Kalium.*

*Schwefelsaures Kupferoxydkali*, $KO,\ SO_3 + CuO,\ SO_3 + 6\,aq.$, wird erhalten durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Kupferoxyd in doppelt schwefelsaurem Kali, oder Vermischen von gleichen At. einfach schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd und Krystallisiren der wässerigen Lösung. — Hellblaue schiefe rhombische Säulen und deren Abänderungen, die an der Luft weifs beschlagen, auch beim Erhitzen anfangs weifs, dann grün werden; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung fällt eine *basische Verbindung* als ein hellgrünes krystallinisches Pulver nieder; *Brunner.* — Nicht officinell.

### *Kupfer und Zink*

bilden für die Technik sehr wichtige Metallgemische. Die Farbe derselben ist gelb; nach dem Gehalt des Kupfers oder Zinks mehr oder weniger hoch- oder blafs-golh. Sie erhalten hiernach verschiedene Namen: *Messing*, *Tombak*, *Similor* oder *Mannheimergold*. Die Gemische sind ziemlich geschmeidig, zähe in der Kälte und klingend.

### *Kupfer und Zinn*

geben Legirungen zu *Bronze*, *Glockengut*, *Stückgut*, *Spiegelmetall* u. s. w. Den vorhergehenden ähnliche, zum Theil blässere Gemische. — Ueber das Verzinnen kupferner Gefäfse siehe S. 143. Man kann auch Kupfer und Messing auf nassem Wege verzinnen. 1 Theil Weinstein, 2 Theile Alaun und 2 Theile Kochsalz werden in Wasser gelöst, mit etwas Zinnchlorür versetzt und die zu verzinnenden Gegenstände, wohlgereinigt, mit einem Stück Zink in die Auflösung gelegt. Die Verzinnung erfolgt sogleich, besonders beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit. — Ein Gemische aus Kupfer 80, Zink 10½ und Zinn 8, ist ein sehr gutes hartes Messing; *Berthier*.

### *Kupfer und Eisen*

vereinigen sich schwierig zu einem grauen spröden Gemische. Eine sehr geringe Menge Kupfer macht das Eisen auch kaltbrüchig.

### *Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul.*

*Synonyme.* Eisenhaltiger Kupfervitriol.

Die Schwefelsäure bildet mit beiden Metalloxyden ein Doppelsalz. *Kupferhaltiger Eisenvitriol.* Er krystallisirt in blauen, dem Eisenvitriol gleichen Krystallen. Der käufliche Eisenvitriol ist häufig kupferhaltig. — Dient in der Färberei (s. S. 529).

Die natürlich vorkommende Verbindung des Kupfers mit Eisen und Schwefel als *Kupferkies* und *Buntkupfererz* s. Bd 2, und die mit Eisen und Arsen oder Antimon als *Fahlerz* ebendaselbst.

Ueber die Legirung des Kupfers und Zinks mit Nickel (*Argentan*) s. S. 537.

Keine anorganische Verbindung des Kupfers ist sonst noch officinell.

## B) *Edle, für sich reducirbare Metalle.*

## XV. *Quecksilber* (*Hydrargyrum*). Symb. Hg.

Atomgew. = 1265,82.

*Synonyme.* Wassersilber, Mercurius, Argentum vivum.

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Es findet sich ziemlich häufig. Theils gediegen, vorzüglich aber mit Schwefel verbunden als Zinnober; selten mit Chlor verbunden als Quecksilberhornerz.

§. 832. Das Quecksilber wird im Grofsen von seinen Beimengungen gereinigt, oder aus seiner Verbindung befreit. — Gediegen Quecksilber wird durch Schlämmen u. s. w., oder Destillation von seiner Gangart befreit. — Der Zinnober

wird mit Kalk oder Eisen gemengt und destillirt. Es entsteht Schwefelcalcium oder Schwefeleisen und Quecksilber wird frei.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist öfters nicht rein. Es mufs dann durch nochmalige Destillation in irdenen oder beschlagenen gläsernen Retorten gereinigt werden. Man bringt die Retorte mit Quecksilber in's Sandbad, oder auch auf einen Drahtkorb über freies Kohlenfeuer, legt eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage unlutirt vor; um den Hals der Retorte wird ein Bogen Fliefspapier geschlagen, dessen Ende zum Theil in das Wasser der Vorlage reicht; das Papier wird nafs und legt sich dicht um den Retortenhals. Dieser darf aber nicht in das Wasser tauchen. Man gibt vorsichtig nach und nach verstärktes Feuer bis zum Kochen des Quecksilbers und unterhält die Hitze gleichförmig, bis alles Quecksilber überdestillirt ist. Die Arbeit ist der Rectification des Vitriolöls ähnlich. Die Destillation geht so schnell und gefahrlos. — Das Quecksilber destillirt über und die fremden Metalle bleiben zurück (*Berzelius* bringt vorher ⅓ bis ¼ Eisenfeile in die Retorte und giefst dann das Quecksilber hinein). Auch läfst sich das Quecksilber durch Vitriolöl reinigen, welches man damit mehrere Wochen *kalt* in Berührung läfst. Man bedeckt eine 1 bis 2 Zoll hohe Lage Quecksilber ½ bis 1" mit englischem Vitriolöl und läfst es unter öfterm Schütteln so lange damit in Berührung, als sich noch Salz bildet, und wäscht dann das Quecksilber. Die Schwefelsäure löst die fremden Metalle auf, und läfst das Quecksilber, welches sie in der Kälte nicht angreift, rein zurück. Eben so kann man mit ein wenig verdünnter Salpetersäure oder Sublimatlösung verfahren, wodurch die fremden Metalle entfernt werden. *Karsten* schlägt vor, das Quecksilber durch Digestion mit Eisenchlorid (S. 521) zu reinigen; das Chlorid geht in Chlorür über und die beigemischten Metalle oxydiren sich und lösen sich zum Theil auf. — Da das Quecksilber beim Destilliren auch fremde Metalle mitüberreifst, und bei der Digestion mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder Sublimat (oder Eisenchlorid), wenn sie nicht lange genug fortgesetzt wird, noch fremde Metalle dabei bleiben können, so erhält man es auf diese Art nicht immer rein. Am reinsten wird es durch Zerlegung des künstlichen Zinnobers mit Eisen, Kalk oder Bleioxyd erhalten. Gleiche Theile Zinnober und Eisenfeile, Kalk oder Mennige (die 6fache Menge Mennige) werden gemengt und in einer eisernen, irdenen, oder beschlagenen gläsernen Retorte destillirt. — Auch erhält man reines Quecksilber, wenn Quecksilberchlorid mit Wasser und Eisen, wozu ein starker eiserner Kessel u. s. w. gut ist, gekocht wird. Das Quecksilber wird mit Wasser und Salzsäure wohl ausgewaschen. — Auch bei Bereitung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd erhält man reines Quecksilber.

§. 833. Die *Eigenschaften* des Quecksilbers sind: Es hat eine zinnweifse Farbe; ist stark glänzend; bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig. Wird es mit festen pulverigen Körpern, oder Fett u. s. w. anhaltend gerieben, so zertheilt es sich sehr fein, verliert seine flüssige Beschaffenheit und verwandelt sich in ein graues Pulver (*Tödten des Quecksilbers*); werden die fremden Körper entfernt, so erhält es seine flüssige Beschaffenheit wieder. Sein spec. Gewicht ist 13,5 bis 13,6. Es gefriert bei — 32° R., und krystallisirt in Octaedern und Nadeln; das feste Quecksilber ist weich und dehnbar, nicht elastisch, hat ein spec. Gewicht von 14.39. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Quecksilber an der Luft, jedoch sehr langsam; bei 284° R. siedet es und destillirt in schicklichen Apparaten vollständig über.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Quecksilber mufs eine glänzende Oberfläche haben, sehr leicht beweglich seyn. Ist es dickflüssig, zähe und mit einer grauen Haut bedeckt, und hinterläfst es beim langsamen Ablaufen aus der trockenen Hand einen grauen Rückstand, so enthält es fremde Metalle. Beim Schütteln mit atmosphärischer Luft in einem trocknen Glase darf es kein graues Pulver bilden, Essigsäure und kalte Schwefelsäure dürfen ihm nichts Fremdes entziehen, und es mufs sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen. Auch darf es, mit Kalium amalgamirt, beim Uebergiefsen mit Wasser kein schwarzes Pulver absondern; *Serullas.*

*Anwendung.* Das Quecksilber wird selten für sich innerlich genommen. Jedoch im feinzertheilten Zustande, mit andern Körpern gemengt, wird es innerlich und äufserlich angewendet. Z. B. mit Krebssteinen abgerieben, als *aethiops alcalisatus;* mit Graphit abgerieben, als *aethiops graphiticus;* mit Zucker abgerieben, als *aethiops saccharatus;* mit arabischem Gummischleim abgerieben, als *mercurius gummosus;* mit Fett abgerieben, als *unguentum mercuriale.* Das Reiben mufs bei diesen Gemengen so lange fortgesetzt werden, bis man selbst unter der Loupe keine Metallkügelchen mehr erkennt. (Ueber Exstinction des Quecksilbers s. auch Mag. f. Pharm. Bd. 12, 18, 20, 21, 22 u. 24.) Auch kocht man wohl das Quecksilber mit Wasser und läfst das gekochte Wasser als Wurmmittel nehmen. — In der Pharmacie wird das Quecksilber zu vielen wichtigen Präparaten verwendet.

## *Quecksilber und Sauerstoff.*

§. 834. Das Quecksilber bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Nur wenn es fremde Metalle enthält, so bildet es beim anhaltenden Schütteln mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas ein graues Pulver, *aethiops per se,* welches ehedem gebräuchlich war. Es ist dieses ein Gemenge von Quecksilberoxydul und feinzertheiltem Quecksilber mit den dem Quecksilber beigemischt gewesenen fremden Metallen im oxydirten Zustande. Das Quecksilber wird hiebei gereinigt (S. 550). Ehedem glaubte man auch, beim Tödten (*Exstinguiren*) des Quecksilbers werde dieses oxydulirt, was jedoch von *Vogel* widerlegt wurde. — Wird aber Quecksilber unter dem Luftzutritt bis fast zum Sieden erhitzt, so zieht es Sauerstoff an. — Man kennt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers: *Quecksilberoxydul* und *Quecksilberoxyd.*

*Quecksilberoxydul (Hydrargyrum oxydulatum).* Formel: $Hg_2O$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Quecksilber | = 2531,65 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Quecksilberoxydul | = 2631,65 |

*Synonyme.* Oxydum hydrargyrosum, Mercurius Moscati, Mercurius solubilis *Pharm. Suecicae.*

Wurde von *Moscat* 1797 bereiten gelehrt.

§. 835. Quecksilberoxydul erzeugt sich nicht leicht unmittelbar durch Oxydation des Quecksilbers; sondern vorzüglich, wenn Oxyd oder ein Oxydsalz mit metallischem Quecksilber in Berührung kommt; bei Einwirkung der Salpetersäure oder Schwefelsäure auf *überschüssiges* Quecksilber. — Man erhält es, indem Quecksilberchlorür (Mercurius dulcis), am besten das auf nassem Wege bereitete, noch feucht mit über-

schüssiger, starker Aetzkalilauge anhaltend gerieben oder geschüttelt und, ohne Wärme anzuwenden, digerirt wird. Das ausgeschiedene Oxydul wird mit Wasser wohl gewaschen und kalt getrocknet.

*Erklärung.* Wird Quecksilberchlorür mit einem wässerigen Alkali zusammengebracht, so verbindet sich das Chlor mit dem Alkalimetall zu Chlormetall; der Sauerstoff des Alkali's tritt dagegen an das Quecksilber und bildet Quecksilberoxydul, $Hg_2, Cl_2 + KO = Hg_2 O + Cl_2 K$.

§. 836. Die *Eigenschaften* des Quecksilberoxyduls sind: Es ist ein grauschwarzes Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser. — Wird leicht zersetzt; schon am Tageslicht, in der Siedhitze des Wassers, in Quecksilber und Oxyd; beim stärkeren Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs eine fast schwarze Farbe haben, geht sie ins Röthliche, so ist es oxydhaltig. In *verdünnter* Salpetersäure mufs es sich ohne Brausen vollständig auflösen, die Auflösung mufs durch Kochsalz vollkommen gefällt werden. Beim Erhitzen mufs es sich vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung* findet jetzt bei uns von diesem Präparat kaum mehr Statt, aber in Schweden ist es gebräuchlich.

§. 837. Mit Säuren bildet das Quecksilberoxydul die *Quecksilberoxydulsalze.* Diese sind farblos oder weifs, die einfachsauren sind zum Theil in Wasser unlöslich oder schwerlöslich; die löslichen zerfallen in Wasser leicht in basische unlösliche und saure lösliche. Säurezusatz vermehrt in der Regel ihre Löslichkeit in Wasser sehr. Reine Alkalien fällen sie grauschwarz, kohlensaure Alkalien weifs oder graugelb, phosphorsaure weifs, Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle schwarz, lösliche Iodmetalle grünlichgelb, lösliche Brommetalle, Salzsäure und lösliche Chlormetalle weifs, Eisencyanür-Cyanmetalle und kleesaure Alkalien weifs, Gallustinktur gelb; Zinnchlorür, Kupfer und mehrere Metalle fällen sie metallisch.

## *Quecksilberoxyd (Hydrargyrum oxydatum rubrum).*

Formel: $HgO$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Quecksilber | = 1265,82 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Quecksilberoxyd | = 1365,82 |

*Synonyme.* Rother Quecksilber-Präcipitat (Oxydum hydrargyricum, Mercurius praecipitatus ruber, Merc. praecip. per se).

Das rothe Quecksilberoxyd war schon im 8ten Jahrhundert bekannt.

§. 838. Das Quecksilberoxyd bildet sich beim Erhitzen des Metalls an der Luft bis zum Siedepunkt; beim Erhitzen desselben mit überschüssiger Schwefel- oder Salpeter-Säure. — Man erhält das Quecksilberoxyd, wenn Quecksilber mehrere Monate lang in grofsen, mit Luft gefüllten Phiolen, deren Hals an der Spitze umgebogen ist, bis zum Siedepunkt erhitzt wird. *Merc. praecip. per se.* — Gewöhnlich durch Erhitzen des salpetersauren Quecksilber-

oxyds oder Oxyduls, bis alle Säure verjagt und zerstört ist. 4 Theile Quecksilber und 5 Theile Salpetersäure von 1,268 spec. Gewicht bringe man in eine geräumige, mit möglichst flachem Boden versehene Retorte in's Sandbad, lege eine Vorlage unlutirt an, und gebe anfangs gelinde Hitze, die allmählig verstärkt wird, bis alles Quecksilber aufgelöst ist. Man dampft bei mäfsiger Hitze alles, bis beinahe zur Trockne, ab, und läfst erkalten. Die erkaltete Masse wird am andern Tag wieder nach und nach langsam erhitzt, zuletzt fast bis zum Dunkelrothglühen, bis keine rothen Dämpfe mehr erscheinen, und Sauerstoffgas sich anfängt zu entwikkeln. Der Rückstand ist rothes Quecksilberoxyd. Die Vorlage enthält einen Theil der angewendeten Salpetersäure, welche, mit stärkerer vermischt, aufs Neue zu derselben Arbeit dient. — Um die Salpetersäure zu sparen, schreibt die preufsische Pharmacopöe vor, das trokkene Salz mit eben so viel Quecksilber, als das Salz enthält, innig zu vermengen, und das Gemenge in einem irdenen Gefäfse mit flachem weiten Boden so lange unter öfterm Umrühren gelinde zu erhitzen, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und das Pulver beim Erkalten rothgelb erscheint. — Den etwaigen Gehalt an Salpetersäure entfernt man durch Behandeln mit Kali und Wasser. — Auf nassem Wege erhält man das Oxyd, jedoch nicht vortheilhaft, wenn salpetersaures Quecksilberoxyd wiederholt mit Wasser gekocht wird, bis dieses nichts mehr aufnimmt.

*Erklärung.* Wenn Quecksilber an der Luft bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird, so oxydirt es sich und nimmt Sauerstoff auf, um rothes Oxyd zu bilden. — Erhitzt man salpetersaures Quecksilberoxyd oder Oxydul, so entweicht ein Theil Säure, ein Theil wird zerlegt, der Sauerstoff tritt, wenn Oxydul vorhanden ist, an dasselbe, oxydirt es vollständig, Stickoxydgas und salpetrige Säure entweichen. Wird dem Salz noch hinreichend Quecksilber zugesetzt, so wird alle Säure zerlegt, und der Sauerstoff derselben oxydirt sämmtliches Quecksilber vollständig. — Kommt neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd mit kochendem Wasser zusammen, so wird dieses partiell in saures und basisches Salz zerlegt, letzteres ist unlöslich und wird durch wiederholtes Behandeln mit heifsem Wasser vollständig zerlegt, indem das Wasser immer saures Salz löst, und zuletzt reines Oxyd bleibt.

§. 839. Die *Eigenschaften* des Quecksilberoxyds sind: Es ist entweder ein gelbrothes glanzloses Pulver, oder eine scharlachrothe, lose zusammenhängende, glänzend krystallinische Masse. Diese wird vorzüglich schön erhalten, wenn kleinkrystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd durch Erhitzen zerlegt werden. Ist das Salz grob krystallisirt oder zerrieben, so erhält man eine glanzlose orangerothe Masse. (Durch Zerreiben nimmt das krystallinische Oxyd dieselbe Farbe an.) — Beim Erhitzen wird es vorübergehend zinnoberroth, dann dunkel violett; spec. Gewicht 11,00. Ist anfangs fast geschmacklos, später entwickelt es einen widerlich metallischen Geschmack. — Wird durch Licht in Sauerstoff und Metall zersetzt; auch bei einer, einige Grade über den Siedepunkt des Quecksilbers gehenden Hitze wird es in Sauerstoff und verdampfendes Metall zerlegt. Das Quecksilber macht also den Uebergang von den unedlen zu den edlen Metallen, indem es durch Hitze zwar oxydirt, aber auch vollkommen desoxydirt werden kann. — Mehrere Metalle, wie Antimon, Zink, Zinn u. s. w., entzünden sich damit beim Erhitzen. Viele organische Stoffe, Zucker, Gummi u. s. w., desoxydiren es beim Erhitzen mit Wasser. Mit Schwefel erhitzt, verpufft es heftig. Mit Phosphor durch den blofsen Schlag. — Das Quecksilberoxyd soll in geringer Menge in Wasser löslich seyn, die Lösung von Violensaft grün färben und sich an der Luft

mit glänzenden Häutchen überziehen. *Ure* konnte keine Löslichkeit bemerken. Auch ich bemerkte nichts ähnliches beim Kochen des Quecksilberoxyds mit Wasser, *Geiger*. Vielleicht sind die angeführten Erscheinungen von einem geringen Rückhalt an salpetersaurem Quecksilberoxydul herzuleiten?

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Quecksilberoxyd mufs sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, und dabei nur Sauerstoff und Quecksilber, keine rothen Dämpfe entwickeln; in kochendem Wasser unlöslich seyn; mit Aetzkalilauge behandelt, derselben keine Salpetersäure abtreten; sich leicht und ohne Brausen in Salz- und Salpeter-Säure auflösen. Die Auflösung mufs sich als reines Quecksilberoxydsalz (§. 840) verhalten. (Das im Handel vorkommende schöne krystallinische Präparat enthält nicht selten Salpeter.)

*Medicinische Anwendung.* Wird selten innerlich in Pulverform, meistens äufserlich in Salben u. s. w. angewendet.

Mit Wasser bildet das Quecksilberoxyd ein Hydrat, *Quecksilberoxydhydrat*, welches durch Zerlegen einer wässerigen Lösung von Sublimat mit einem fixen Alkali erhalten wird. Orangegelbes Pulver, welches beim gelinden Erhitzen sein Wasser fahren läfst.

§. 840. Mit Säuren bildet das Quecksilberoxyd die *Quecksilberoxydsalze*. Diese sind farblos oder gelb; theils unlöslich, theils löslich in Wasser; haben einen widerlich herben Metallgeschmack; wirken giftig. Die Mittelsalze zerfallen meistens durch viel Wasser in saure lösliche, und basische unlösliche Salze. Die Lösungen werden gefällt: durch reines und kohlensaures Ammoniak weifs, durch fixe Alkalien gelb- oder braun-roth, durch phosphorsaure Alkalien weifs, durch wenig Hydrothionsäure braungelb oder schwarz (der Niederschlag wandelt sich nach und nach in Weifs um; bei überschüssiger Hydrothionsäure bleibt er schwarz), durch auflösliche Iodmetalle scharlachroth, durch lösliche Eisencyanür-Cyanmetalle weifs, durch Gallustinktur orange. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen sie nicht; Zinnchlorür, Kupfer, schwieriger Zink und Eisen, fällen sie metallisch.

## *Quecksilber und Stickstoff.*

### *Salpetersaures Quecksilberoxydul (Hydrargyrum nitricum oxydulatum).*

a) *Neutrales:*

Formel: $Hg_2O, N_2O_5 + 2 aq.$

| | |
|---|---|
| 1 At. Quecksilberoxydul | = 2631,65 |
| 1 At. Salpetersäure | = 677,04 |
| 2 At. Wasser | = 224,96 |
| 1 At. neutr. salpeters. Quecksilberoxydul | = 3533,65 |

b) *Basisches:*

Formel: $3 Hg_2O, 2 N_2O_5 + 3 aq.$

| | |
|---|---|
| 3 At. Quecksilberoxydul | = 7894,93 |
| 2 At. Salpetersäure | = 1354,07 |
| 3 At. Wasser | = 337,44 |
| 1 At. bas. salpeters. Quecksilberoxydul | = 9586,44 |

*Synonyme.* Nitras hydrargyrosus, Mercurius nitrosus.

Die Verbindung des Quecksilbers mit Salpetersäure kannte schon *Lull* im 13ten Jahrhundert. Die verschiedenen Oxydationsstufen, in denen das Quecksilber mit Salpetersäure Verbindungen eingeht, erkannte man aber erst in neuern Zeiten.

§. 841. Die Salpetersäure greift das Quecksilber schon in der Kälte heftig an, und bildet, je nach ihrer Concentration, nach der dabei stattfindenden Temperaturerhöhung, dem Mengenverhältnifs von Säure und Metall, und der Dauer der Zeit *salpetersaures Quecksilberoxydul* oder *Oxyd* (S. 551 u. 552), häufig beide Verbindungen zugleich.

*Reines salpetersaures Quecksilberoxydul* erhält man auf zweierlei Art: 1) Indem verdünnte Salpetersäure mit Quecksilber längere Zeit *kalt* in Berührung gelassen wird. Will man neutrales Salz, so mufs überschüssige Säure genommen werden (etwa auf 20 Theile Quecksilber 9 Theile concentrirte [S. 221] mit 27 Theilen Wasser verdünnt). Verlangt man lösliches basisches Salz, so mufs die Quecksilbermenge (um das Doppelte oder Dreifache) vermehrt werden. 2) Indem mäfsig verdünnte Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber so lange erhitzt wird, bis das zuerst entstandene salpetersaure Quecksilberoxyd durch Aufnahme von Quecksilber in lösliches Oxydulsalz umgewandelt ist. Die verdünnte Salpetersäure wird, nach der ersten Art, mit dem Quecksilber in einer Flasche an einen kühlen Ort (in den Keller u. s. w.) gestellt, bis keine gegenseitige Reaction mehr Statt findet, und eine beträchtliche Quantität Salz in Krystallen angeschossen ist. — Nach der 2ten werden 9 Theile Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht mit 10 Theilen Quecksilber anfangs wenig erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln; dann läfst man die Flüssigkeit eine Stunde kochen, und ersetzt das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit, nimmt es hierauf vom Feuer, und schüttelt alles anhaltend, bis zum Erkalten, wo das basische Salz daraus niederfällt. In diesem Fall erhält man immer lösliches basisches Salz. Allzu lange darf die Erhitzung nicht fortgesetzt werden; sonst erhält man neben *unlöslichem* basischen *salpetrigsaures* Quecksilberoxydul. Die Flüssigkeit wird dann gelb und setzt ein ähnlich gefärbtes Salz ab. Geschieht dieses, so mufs vorsichtig *verdünnte* Salpetersäure zugesetzt werden, bis die Flüssigkeit farblos ist und eine Probe oxydfrei erkannt wird (s. u.). — Die *Eigenschaften* desselben sind: Das basische krystallisirt bei seiner langsamen Bildung in weifsen Octaedern und deren Abänderungen, das neutrale in farblosen vierseitigen (rhombischen?) Säulen. Beide haben einen herben metallischen Geschmack. — Beide verpuffen, mit verbrennlichen Körpern erhitzt. Sie lösen sich beim Erwärmen in wenig Wasser, zerfallen aber, mit mehr Wasser vermengt, leicht in basisches unlösliches, und saures leicht lösliches Salz; in salpetersäurehaltigem Wasser sind sie leicht auflöslich. (*Berzelius* Lehrb. d. Chemie, III. Aufl. Bd. 4. S. 606.) Man erhält die freie (?) säurehaltende Verbindung zum pharmaceutischen Gebrauch am schnellsten, wenn das nach der zweiten Art erhaltene, mit Quecksilber gemengte, fein krystallinische Salz mit 6—8 Theilen Wasser verdünnt, und

der *gelinde* erwärmten Flüssigkeit, unter fleifsigem Schütteln, so lange *verdünnte* Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis alles Salz aufgelöst ist, und die erkaltete, von dem metallischen Quecksilber abgegossene Flüssigkeit farblos ist; auch sich nicht mehr mit Wasser trübt. Die Flüssigkeit färbt die Haut schwarzbraun. — Ihre *Reinheit* erkennt man daran, dafs sie farblos ist, mit hinreichend Kochsalzlösung versetzt alles Quecksilber als Quecksilberchlorür fallen läfst, und mit Salmiakgeist einen rein schwarzen Niederschlag gibt; ist sie gelb gefärbt und fällt Salmiakgeist gleich anfangs auch metallisches Quecksilber, so enthält sie salpetrigsaures Quecksilberoxydul. Fällen fixe Alkalien die mit Kochsalz zerlegte und vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit noch gelb, oder bringt Ammoniak zuletzt in der wässerigen Auflösung einen weifsen Niederschlag hervor, so enthält sie noch salpetersaures Quecksilberoxyd. Uebrigens mufs sie die §. 837 angeführten Eigenschaften der Quecksilberoxydulsalze besitzen. — Als Arzneimittel wird es neuerlich innerlich in Pillenform empfohlen. Dient in der Pharmacie zur Darstellung des *Merc. dulcis* auf nassem Wege (S. 560), und des *Merc. solubilis Hahnemanni* (S. 557). Ist ein Reagens auf Hydrothionsäure (S. 280), Hydriodsäure (S. 257), Hydrobromsäure (S. 251), Salzsäure (S. 241), Ammoniak, Arsen (S. 306), und nach *Pfaff* das empfindlichste Reagens auf Gold; in einer Goldauflösung bringt es einen dunkelbraunen und wenn sie bis auf 60000 Theile verdünnt ist, noch einen rothbraunen Niederschlag hervor. Nach *Forchhammer* bewirkt es in einer Auflösung von Platinsalmiak, die $1/_{200000}$ enthält, noch gelbe Färbung. Dient auch zur Unterscheidung der Essigsäure von der Ameisensäure. Erstere bildet nämlich damit beim Erwärmen in der wieder erkalteten Flüssigkeit essigsaures Quecksilberoxydul in Krystallen, letztere reducirt Quecksilber unter Entwickelung von Kohlensäure; *Döbereiner*.

*Salpetersaures Quecksilberoxyd (Hydrargyrum nitricum oxydatum).* Formel: $2\,HgO,\ N_2O_5 + 2\,aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Quecksilberoxyd | = | 2731,65 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 2 At. Wasser | = | 224,96 |
| 1 At. basisch salpetersaures Quecksilberoxyd | = | 3633,65 |

*Synonyme.* Nitras hydrargyricus, Nitras bihydrargyricus cum aqua, Mercurius nitrosus.

§. 842. *Salpetersaures Quecksilberoxyd* erhält man, wenn Quecksilber in hinreichender Menge Salpetersäure in der Wärme aufgelöst wird. Die Auflösung mufs unter beständiger Entwickelung von rothen Dämpfen vor sich gehen, so wie sich beim Kochpunkt keine mehr entwickeln, wird die Flüssigkeit sogleich vom Quecksilber abgegossen, etwas davon mit Wasser verdünnt, und mit Kochsalzlösung geprüft; entsteht noch ein Niederschlag von Quecksilberchlorür, so wird sie wieder mit Salpetersäure versetzt und gekocht, bis eine Probe mit Kochsalz keinen Niederschlag mehr bildet. Nach *Trommsdorff* erhält man es am reinsten (aber etwas theuer) durch Auflösen des rothen Quecksilberoxyds (S. 552) in Salpetersäure. Aus der hierauf abgedampften Flüssigkeit schiefst das Salz in Krystallen an, welche eine lösliche basische Verbindung sind. — Dieses bildet durchsichtige vierseitige Säulen und Nadeln. Es schmeckt äufserst scharf metallisch; wirkt sehr giftig. — Löst sich leicht in Wasser; zersetzt sich durch viel Wasser in saures lösliches, und basisch

schwerlösliches Salz von gelber Farbe (*Salpeterturpith*). Wird dieses Salz wiederholt mit kochendem Wasser behandelt, so zerfällt es nach und nach vollständig in saures Salz und Oxyd (S. 553). In Salpetersäure ist es sehr leicht auflöslich, die saure Auflösung kann bis zur Syrupsdicke verdampft werden, ohne zu krystallisiren; sie färbt die Haut rothbraun. Verhält sich sonst wie die Quecksilberoxydsalze im Allgemeinen (S. 554).

Die in den meisten Pharmacopöen, besonders älteren, enthaltenen Vorschriften zu salpetersaurem Quecksilber liefern in der Regel Gemenge beider Salze. Dahin gehört der *Liquor Hydrargyri nitrici* oder *Mercurius nitrosus Selle* der älteren Pharmacopöen; denn ohne genaue Befolgung der hier angegebenen Vorsichtsmaſsregeln kann nie reines Oxyd- oder Oxydul-Salz durch Auflösen des Quecksilbers in Salpetersäure erhalten werden. — Dergleichen unbestimmte Vorschriften sind aber zu verwerfen, weil oft, scheinbar bei der nämlichen Arbeit, die verschiedensten Produkte erhalten werden.

Die *Prüfung* des salpetersauren Quecksilberoxyds erhellt aus den angegebenen Eigenschaften. Beim Erhitzen muſs sich alles verflüchtigen. Kochsalz und Silbersolution dürfen die mit Wasser verdünnte saure Auflösung nicht fällen; Ammoniak muſs sie weiſs fällen. Im Uebrigen siehe oben und S. 555.

*Anwendung*. Der Merc. nitrosus wird äuſserlich, selten innerlich gebraucht, wegen seiner unsichern Wirkung, die er nach frühern Vorschriften äuſsern muſs.

*Proust's Knallquecksilber* erhält man, wenn Quecksilberoxyd mit wässerigem Ammoniak digerirt wird. — Eine feste gelbe, in der Hitze verpuffende Verbindung.

(Ueber das *Ammonium-Amalgam* s. S. 229.)

## *Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak (Hydrargyrum ammoniato-nitricum oxydulatum basicum).*

Formel: $N_2 H_6, N_2 O_5 + 3 Hg_2 O$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Ammoniak | = | 214,47 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 3 At. Quecksilberoxydul | = | 7894,93 |
| 1 At. bas. salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak | = | 8786,44 |

*Synonyme. Hahnemann's* auflösliches Quecksilber (Mercurius solubilis *Hahnemanni*, Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Oxydulum Hydrargyri salinum, Nitras ammonicus cum Oxydo hydrargyroso).

*Hahnemann* stellte dieses Präparat zuerst 1786 dar.

§. 843. Das schwarze basische, ammoniakhaltige, salpetersaure Quecksilberoxydul erhält man durch vorsichtiges, aber rasches Niederschlagen einer wenig freie Säure haltigen wässerigen Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit reinem verdünntem wässerigen Ammoniak, Auswaschen des erhaltenen schwarzen Niederschlags mit reinem Wasser, und Trocknen desselben in gelindester Wärme. Zum guten Gelingen der Arbeit ist ein völlig von Oxyd freies salpetersaures Quecksilberoxydul nöthig, welches genau nach Seite 555 bereitet wurde (das reine neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul muſs *möglichst fein vertheilt* in der *geringsten Menge verdünnter Salpetersäure aufgelöst seyn*, sonst fällt auch

bei oxydfreiem Salz das Präparat grau aus. — *Stein* im Repertor. für die Pharm. Bd. 16. S. 406 und *Soubeiran* im Mag. f. Pharm. Bd. 17. S. 61); die Lösung desselben mufs mit 12 — 16 Theilen Wasser verdünnt, auch der Salmiakgeist mit 6 — 8 Theilen Wasser verdünnt seyn. Man setzt den verdünnten Salmiakgeist *auf einmal schnell* in einem dünnen Strahl *unter fleifsigem Umrühren* zu. Auf 4 Theile aufgelösten Quecksilbers bedarf man etwa 3 Theile von dem nach S. 227 bereiteten Salmiakgeist. — *A. Monheim* gibt (*Buchner's* Repert. Bd. XXXIV. S. 391 und Magaz. für Pharmac. Bd. 32. S. 308) folgende sehr practische Vorschrift: 3 Unzen Quecksilber und 4 Unzen Salpetersäure von 1,28 spec. Gew., welche vorher mit 6 Unzen Wasser verdünnt wurden, werden bei nach und nach verstärkter Hitze mit einander behandelt, bis ungefähr zwei Unzen Quecksilber aufgelöst sind, dann verdünnt man die heifse Auflösung mit 1 Pfund destillirtem Wasser, filtrirt schnell noch warm, vermischt das Filtrat sogleich noch mit 4 Pfund destillirtem Wasser, und setzt anderthalb Unzen Salmiakgeist von 0,95 spec. Gewicht, der vorher mit 8 Unzen destillirtem Wasser verdünnt wurde, so schnell als möglich unter beständigem Umrühren zu. — Sollte eine Probe des Filtrats mit verdünntem Salmiakgeist noch viel *reinschwarzen* Niederschlag geben, was aber bei accurater Arbeit nicht der Fall seyn wird, so setzt man noch rasch eine verhältnifsmäfsige Menge zu, läfst ablagern, giefst die Flüssigkeit *so schnell als möglich* vom Niederschlag ab, vermischt ihn wieder mit destillirtem Wasser, filtrirt und süfst den schwarzen Präcipitat alsbald mit kaltem destillirten Wasser vollkommen aus und trocknet ihn nach S. 184 am besten in freier Luft, im Schatten, ohne künstliche Wärme anzuwenden, sonst wird auch der schwärzeste Niederschlag leicht grau.

*Erklärung.* Aetzammoniak zerlegt das salpetersaure Quecksilberoxydul, es entsteht salpetersaures Ammoniak (S. 231) und Quecksilberoxydul scheidet sich aus, das sich mit einem Theil salpetersaurem Ammoniak zu basischem schwarzem unlöslichen salpetersauren Quecksilberoxydul-Ammoniak (Mercurius solubilis *Hahnemanni*) verbindet. Enthält die Lösung salpetersaures Quecksilberoxyd oder zu viel freie Säure, so bildet sich weifses salpetersaures Quecksilber*oxyd*-Ammoniak, ähnlich dem weifsen Präcipitat (S. 564), welches zuletzt gefällt wird, oder zu viel von der weifsen dreifachen Verbindung des Oxyduls (?), und ertheilt dem Präparat eine graue Farbe; setzt man zuviel Salmiakgeist zu und läfst die alkalische Flüssigkeit längere Zeit mit dem Niederschlag in Berührung, so enthält derselbe häufig viel metallisches Quecksilber in sehr kleinen Kügelchen, indem das Quecksilberoxydul zum Theil in Oxyd umgewandelt, sich mit Salpetersäure und Ammoniak zu einem Doppelsalz verbindet, wo gleichzeitig reducirtes Quecksilber frei werden mufs; noch mehr scheidet sich metallisches Quecksilber aus, wenn die Lösung salpetrigsaures Quecksilberoxydul enthält. Aus dem Grunde darf kein oder nur sehr wenig überschüssiges Ammoniak zugesetzt werden, auch mufs die Präcipitation und die Entfernung des Präcipitats von der höchstens schwach alkalischen Flüssigkeit *so schnell als möglich geschehen*, sonst fällt das Produkt fehlerhaft und mifsfarbig aus.

§. 844. Die *Eigenschaften* des schwarzen basischen salpetersauren Quecksilberoxydul-Ammoniaks sind: Es ist ein zartes, sammetschwarzes Pulver; geschmacklos, unlöslich in Wasser. — Es enthält häufig ein wenig salpetersaures Quecksilber*oxyd*-Ammoniak und höchst feinzertheiltes (getödtetes) Quecksilber beigemengt (s. o.). — Nach *Soubeiran* soll es ein blofses Gemenge von Quecksilberoxydul und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul-Ammoniak seyn. — *Pagenstecher* hält es für ein Gemenge von Quecksilberoxydul, basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, feinzertheiltem metallischem Quecksilber und salpetersaurem Quecksilber*oxyd*-Ammoniak. (Vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. 9. S. 387 und Bd. 16. S. 46, ferner *Buchner's* Repert. Bd. 14. S. 188. und Bd. 15. S. 252. und Magaz. f. Pharm. Bd. 17. S. 61. und Bd. 22. S. 345.) — Wird

es, mit Wasser befeuchtet, in der Hand gerieben, so bilden sich öfter wenige Quecksilberkügelchen. In der Hitze ist es vollständig flüchtig, wobei es unter Sauerstoff-, Ammoniak- und Stickstoff-Entwicklung zerlegt wird. Mit verdünnter Salpetersäure digerirt, hinterläfst es ein weifses Pulver, das aus salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak besteht. Essigsäure löst es in der Wärme meistens bis auf wenig Quecksilberkügelchen auf; fixe Alkalien entwickeln Ammoniak, concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen Salpetersäure.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es mufs eine sammetschwarze Farbe haben, unter der Loupe keine Metallkügelchen zu erkennen geben, und die eben angeführten Eigenschaften besitzen. In der Hitze mufs es sich leicht und vollständig verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung.* Wird gewöhnlich in Pulverform, auch in Pillen und Latwergen gegeben. Säuren dürfen nicht damit verbunden werden.

*Salpetersaures Quecksilberoxyd (?)-Ammoniak* wird erhalten, indem 8 Theile Quecksilber in ammoniakhaltiger verdünnter Salpetersäure, die aus 12 Theilen Scheidewasser und 7 Theilen flüssigem kohlensauren Ammoniak bereitet wurde, aufgelöst und zur Krystallisation verdampft wird. — 1 Theil Krystalle in 3 Theilen Rosenwasser gelöst, sind die sogenannten *weifsen Wards-Tropfen (guttulae albae Wardii).* Ein nach der Vorschrift unbestimmtes und somit unsicheres Mittel.

Eine *basische* Verbindung von *salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak* erhält man durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd (S. 556) mit Aetzammoniak. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser; verhält sich übrigens dem weifsen Präcipitat (s. u.) ähnlich und ist auch demselben, so wie der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzt. — Nicht officiuell. Macht aber nicht selten einen zufälligen Bestandtheil des Merc. solubilis Hahnemanni aus.

## *Quecksilber und Chlor.*

§. 845. Das Quecksilber vereinigt sich leicht mit Chlor. Wird Quecksilber in Chlorgas erhitzt, so erfolgt die Vereinigung unter Feuerentwickelung; es bildet sich *Quecksilberchlorür* und *Quecksilberchlorid,* welches die bis jetzt bekannten Verbindungsstufen des Quecksilbers mit Chlor sind.

### *Quecksilberchlorür (Chloretum hydrargyrosum).* Formel: $Hg_2Cl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 2 At. Quecksilber | = | 2531,65 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Quecksilberchlorür | = | 2974,30 |

*Synonyme.* Einfach Chlorquecksilber, halb Chlorquecksilber *Berz.,* versüfstes Quecksilber, salzsaures Quecksilberoxydul (Chloretum Hydrargyri, Hydrargyrum chloratum, Hydrargyrum muriaticum mite, Murias seu Hydrochloras oxyduli Hydrargyri mitis, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis, Aquila alba mitigata, Manna metallorum, Draco mitigatus).

Das versüfste Quecksilber scheint zu Anfang des 17ten Jahrhunderts bekannt geworden zu seyn. — *Beguin* und *Croll* führen dasselbe zuerst an. *Scheele* lehrte es 1778 zuerst auf nassem Wege bereiten. — Es findet sich auch natürlich, jedoch selten, als Quecksilberhornerz.

§. 846. Man kann sich das Quecksilberchlorür auf mehrere Arten verfertigen:

1) *Auf trocknem Wege.* 3 Th. Quecksilber und 4 Th. Quecksilberchlorid (Sublimat) werden gemengt, (man zerreibt den Sublimat mit Quecksilber in einem steinernen Mörser unter Zusatz von wenigem Weingeist, um das Stäuben zu vermeiden, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, und trocknet das Pulver in gelinder Wärme) und, nach den S. 181 angegebenen Handgriffen, in Kolben oder Medicingläsern sublimirt. Wenn der Sublimat aufgestiegen ist, so gibt man noch eine kurze Zeit Feuer, um das denselben verunreinigende metallische Quecksilber zu verjagen. — 17 Th. Quecksilber werden in schwefelsaures Quecksilberoxyd durch Kochen mit Schwefelsäure verwandelt, der trockenen Masse etwas Wasser und 17 Theile metallisches Quecksilber zugesetzt, das Ganze wohl gemischt, getrocknet, sodann mit 10 Th. abgeknistertem Kochsalz vermischt und sublimirt. — Der derbe Sublimat wird sorgfältig von anhängendem Quecksilber und dem zuweilen den oberen Raum einnehmenden Quecksilberchlorid-haltigen lockern Sublimat gereinigt und zum unfühlbaren Pulver gerieben (präparirt, S. 131). Derselbe läfst sich nach *Jewel* und *Henry Sohn* sehr fein zertheilen, wenn die sublimirenden Dämpfe glühend mit Wasser oder Wasserdämpfen in Berührung kommen. *Letzterer* treibt die Dämpfe des verflüchtigten Quecksilbers in einen Ballon, worin Wasser enthalten ist, während zu gleicher Zeit Wasserdämpfe von entgegengesetzter Seite in den Ballon geleitet werden, der Sublimat fällt durch die Wasserdämpfe sehr feinzertheilt in das Wasser des Ballons (Journal de pharmacie, Dec. 1822, und Mag. für Pharm. Bd. 1. S. 299).

2) *Auf nassem Wege* erhält man es vortheilhaft, wenn *saures* salpetersaures Quecksilberoxydul (§. 841) mit 16 Th. Wasser verdünnt, und mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Kochsalz (1 Theil und 10 Theile Wasser) so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher mit *kaltem reinem* Wasser *sogleich vollkommen* gewaschen, und in gelinder Wärme, im Schatten getrocknet wird. — Um die Reinheit des Präparats und die Vortheile zu vermehren, mufs ein völlig von Oxyd freies salpetersaures Quecksilberoxydul, welches durch hinreichend freie Salpetersäure löslich gemacht wurde, *so dafs die Lösung in keinem Verhältnifs von reinem Wasser getrübt wird*, genommen werden. — Zu 2 Theilen des aufgelösten Quecksilbers ist 1 Theil Kochsalz überflüssig hinreichend zum Fällen. — Zur leichtern und vollständigern Entfernung von jeder Spur Sublimat kann man zuletzt auch zum Theil Weingeist zum Aussüfsen nehmen. — Auf diese Art erhält man das versüfste Quecksilber *möglichst fein* und *gleichförmig* vertheilt, welches selbst nach der von *Henry* vorgeschlagenen Methode nicht der Fall ist.

*Erklärung.* Quecksilberchlorid nimmt beim Erhitzen noch 1 Atom Quecksilber auf und wandelt sich in Quecksilberchlorür um. — Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kochsalz sublimirt, geben Chlorid und Glaubersalz, das erstere verwandelt sich bei Gegenwart von Metall in Chlorür. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Kochsalz gibt Quecksilberchlorür und salpetersaures Natron: $N_2\,O_5$, $Hg_2\,O + Na\,Cl_2$ geben $Hg_2\,Cl_2 + Na\,O$, $N_2\,O_5$.

§. 847. Die *Eigenschaften* des Quecksilberchlorürs sind: Das natürliche kommt in quadratischen Octaedern krystallisirt vor; das sublimirte ist eine zusammenhängende, strahlig kry-

stallinische, weifse durchscheinende, glänzende Masse; zuweilen erhält man farblosdurchsichtige, diamantglänzende Krystalle von 1—2'' Länge und 1—1½''' Dicke, welche geschoben vierseitige Säulen sind, mit vier ungleichen Flächen zugespitzt; das durch Präcipitation erhaltene ist ein zartes weifses, kaum merklich ins Gelbliche spielendes Pulver. Beim Druck mit einem harten Körper, oder wenn der derbe Sublimat geritzt wird, nimmt es eine schwefelgelbe Farbe an. Auch das gefällte läfst sich nach *Stehle* durch starkes Pressen zu einer stark zusammenhängenden, selbst klingenden, Masse vereinigen, die geritzt einen schwefelgelben Strich erhält (Magaz. für Pharmacie Bd. 17. S. 59). Das spec. Gewicht ist 7,176. Es ist geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Weingeist, aber ein wenig löslich in heifsem Wasser und Weingeist, zum Theil unter theilweiser Zersetzung; flüchtig in der Hitze. Nach *Faraday* ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig; nach eigener Beobachtung ist es aber (unter Lichteinflufs?) etwas flüchtig, denn die Wände eines Glases, worin *Krystalle* von Merc. dulcis aufbewahrt wurden, beschlugen nach längerer Zeit weifs und bräunlich, *Geiger*. — Am Lichte färbt es sich dunkel (daher es im Schatten aufbewahrt werden mufs). Salzsäure, wässerige Lösungen von Chlormetallen (Salmiak, Kochsalz u. s. w.) verwandeln es beim Kochen oder Digeriren (nicht in der Kälte, *Ofswald*) zum Theil in ätzenden Sublimat, unter Abscheidung von Quecksilber. Chlor wandelt es in Quecksilberchlorid um, Iod bildet gleichfalls Sublimat und zugleich Quecksilberiodür und -iodid; ähnlich wirkt Brom. Erhitzte Schwefelsäure bildet damit, unter Entwickelung von schwefliger Säure, schwefelsaures Quecksilberoxyd und Sublimat. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Quecksilberoxyd und Sublimat verwandelt. Schwefel, Phosphor und viele Metalle zerlegen es in der Hitze. Wässerige Alkalien (S. 551), wozu auch reine und kohlensaure Magnesia mit Wasser gemengt zu zählen sind, zerlegen es, letztere besonders in der Wärme, *Buchner*, und scheiden Quecksilberoxydul ab. Kermes und Goldschwefel (S. 467 und 469) zerlegen es schon durch Reiben; vollständiger beim Kochen mit Wasser, wobei Chlorantimon (Butyr. antimonii, S. 460) und Schwefelquecksilber erzeugt werden. (Sind beide Präparate *scharf ausgetrocknet*, so zerlegen sie Merc. dulc. selbst beim anhaltenden Reiben nicht und nur schwierig bei Zusatz von Wasser. Aber frisch gefällt im noch feuchten Zustande oder auch lufttrocken [als Hydrate?] erfolgt die Zerlegung schnell; s. Magazin für Pharmac. Bd. 29. S. 246 ff.) Blausäure und blausäurehaltige Wässer (Aq. Cerasor u. s. w.) zerlegen es ebenfalls, bilden Quecksilbercyanid und Salzsäure, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber; *Riauz*.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das versüfste Quecksilber mufs die angeführten Eigenschaften haben, geschmacklos seyn, sich in der Hitze vollständig verflüchtigen, ohne dafs sich rothe Dämpfe entwickeln. Mit kaltem Weingeist oder Aether digerirt, dürfen diese nichts davon lösen, und Kalkwasser oder Hydrothionsäure dürfen in den filtrirten Flüssigkeiten, ersteres keinen gelben, letzteres keinen schwarzen Niederschlag hervorbringen, sonst ist es sublimathaltig; heifser Weingeist und Aether lösen aber ein wenig Merc. dulcis, daher bei der Prüfung desselben die Flüssigkeiten nicht erhitzt werden dürfen, *Pfeil* (Mag. für Pharm. Bd. 24. S. 60). Die ältere Probe, etwas Calomel mit Kalkwasser zusammenzureiben und aus der gelben, gelblichen oder dunklen Farbe auf seine Verunreinigung oder Reinheit zu schliefsen, taugt nichts.

*Medicinische Anwendung.* Man gibt den Mercurius dulcis innerlich, in Pulver-, Pillen- und Latwergen-Form, unschicklicher in Säften oder

gar in Mixturen. Er darf nicht mit den oben angeführten Substanzen in Verbindung gegeben werden.

*Quecksilberchlorid* (*Chloretum hydrargyricum*). Formel: $HgCl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Quecksilber | = | 1265,82 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Quecksilberchlorid | = | 1708,47 |

*Synonyme.* Doppelt Chlorquecksilber, einfach Chlorquecksilber *Berz.*, salzsaures Quecksilberoxyd, ätzender Sublimat, Chlorquecksilbersäure (Hydrargyrum bi-chloratum, Bichloretum Hydrargyri, Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Murias seu Hydrochloras oxydi Hydrargyri corrosivus, Mercurius sublimatus corrosivus, Acidum chloro-hydrargyricum).

Der Sublimat soll schon seit den frühesten Zeiten den Chinesen bekannt gewesen seyn; die Bereitung desselben wurde bereits von *Geber* im 8ten Jahrhundert angeführt.

§. 848. Das Quecksilberchlorid bereitet man sich, indem 5 Theile trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd (S. 574), 5 Theile verprasseltes Kochsalz (S. 386) und 1 Theil Braunstein genau gemengt und in Retorten sublimirt werden. Die Sublimation bedarf etwas weniger Feuer, als bei Merc. dulcis, sonst hat man dieselben Cautelen wie dort zu beobachten, sich aber vorzüglich vor den giftigen Dämpfen in Acht zu nehmen (die Schwammmaske S. 131 sichert auch hier bei allenfallsigem Zerspringen der Sublimirgefäfse). — Auf nassem Wege erhält man dasselbe, jedoch nicht vortheilhaft für die Praxis, durch Auflösen des rothen Quecksilberoxyds in Salzsäure und Abdampfen der neutralen Flüssigkeit zum Krystallisationspunkte. Oder eine heifse concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird mit Salzsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Man setzt dann noch einmal so viel Salzsäure zu, als man angewendet hatte, und erhitzt zum Kochen. Der entstandene Niederschlag löst sich wieder auf, und beim Erkalten der Flüssigkeit schiefst Sublimat in Krystallen an; *Sefström.*

*Erklärung.* Schwefelsaures Quecksilberoxyd $SO_3$, $HgO$ und Kochsalz $Cl_2Na$ zerlegen sich gegenseitig in Quecksilberchlorid $Cl_2Hg$ und schwefelsaures Natron $SO_3$, $NaO$. Da das schwefelsaure Quecksilberoxyd sehr häufig Oxydulsalz eingemischt enthält, und man demzufolge durch Sublimation ein Gemenge von Chlorid mit Chlorür erhalten würde, so wird der Braunstein zugesetzt, um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln. — Auf nassem Wege entsteht durch Reaction der Salzsäure auf Quecksilberoxyd Quecksilberchlorid und Wasser (S. 246). Kommt zu salpetersaurem Quecksilberoxydul Salzsäure, so entsteht Merc. dulcis (S. 560), setzt man der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit mehr Salzsäure zu, so entsteht Königswasser (S. 244). Das freie Chlor verbindet sich mit dem Quecksilberchlorür und wandelt es in Quecksilberchlorid (Sublimat) um.

§. 849. Die *Eigenschaften* des Quecksilberchlorids sind: Aus seiner Lösung krystallisirt es in weifsen, durchsichtigen, vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen: das sublimirte ist eine weifse, durchscheinende, zusammenhängende, leicht zerreibliche Masse von faseriger Textur; durch Druck oder Ritzen nimmt es keinen gelben Strich an. Specifisches Gewicht 5,14 bis 5,42. Schmeckt scharf und lang anhaltend widerlich metallisch; *ist höchst giftig.* Gegengifte: Eiweifs, Weizenkleber. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich in et-

was niederer Temperatur als Merc. dulcis, ohne Zersetzung. Nach *Faraday* verflüchtigt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam. — Wird wie das Quecksilberchlorür durch fixe Alkalien, auch reine und kohlensaure Magnesia (vergl. Magaz. f. Pharmac. Bd. 17. S. 69) auf nassem Wege zerlegt; diese scheiden gelbrothes Quecksilberoxyd aus. — Doppelt kohlensaure Alkalien fällen es weifs (als doppelt kohlensaures Quecksilberoxyd?), *Pfaff;* der Niederschlag wird bald braunroth. — Phosphor und die meisten Metalle zerlegen es in der Hitze und scheiden Quecksilber ab. Auch auf nassem Wege zerlegt es Phosphor unter Abscheidung von Metall, *Fengler* (Repert. für die Pharm. Bd. 9. S. 366). Zinnchlorür ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Sublimat, es bewirkt auch in einer mit 400000 Theilen Wasser gemachten Lösung noch eine schwarzgraue Trübung von sich ausscheidendem Quecksilberoxydul, *Bostok* (Mag. f. Pharm. Bd. 11. S. 18), so wie viele organische Substanzen, als Zucker, Gummi, Mehl, ätherische und fette Oele beim Erhitzen es, unter Abscheidung von Salzsäure, in Quecksilberchlorür (Mercurius dulcis) verwandeln. Auch die wässerige Lösung wird durch Einflufs des Lichts auf ähnliche Weise zerlegt; es bildet sich Salzsäure und scheidet sich Merc. dulcis ab; die weingeistige und ätherische Lösung des Sublimats wird durch Licht nicht verändert, ausgenommen, wenn zugleich Wasser vorhanden ist; *John Davy*. Keine Sauerstoffsäure (Schwefel-, Salpeter-, Gallus-Säure u. s. w.) zerlegt den Sublimat. Schwefelwasserstoffsäure bringt in Sublimatlösung zuerst einen weifsen, bei Ueberschufs schwarz werdenden Niederschlag hervor, der weifse ist eine unlösliche Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid, der schwarze Schwefelquecksilber, *Rose* (S. 573). Arsenwasserstoff zerlegt den Sublimat, es schlägt sich Arsen und Quecksilberchlorür nieder, während sich Salzsäure bildet. — Es erfordert 18 Theile kaltes und 2 Theile kochendes Wasser zur Lösung. Lösliche Chlormetalle befördern die Löslichkeit des Sublimats in Wasser sehr, besonders Salmiak (s. auch S. 564). Auch in Salzsäure ist es weit löslicher als in Wasser. In Weingeist und Aether ist es noch leichter löslich als in Wasser (von ersterem erfordert es 2, von letzterem 3 Th. zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur). Kampher vermehrt die Löslichkeit in diesen Flüssigkeiten sehr (*Karls* in *Poggendorff's* Annalen Bd. 10. S. 608). Die Lösung röthet Lakmus. Es verhält sich der Sublimat gegen elektropositive Chlormetalle (Chlorkalium u. s. w.) als Säure; er bildet mit ihnen Doppelsalze, *chlorquecksilbersaure Chlormetalle*, wobei seine saure Eigenschaft zum Theil verloren geht, wie mit Chlorkalium u. s. w.; *v Bonsdorff* (*Poggendorff's* Annalen Bd. XVII. S. 150 u. 247 und Bd. XIX. S. 336).

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der Sublimat mufs schön weifs und trokken seyn, sich in Alkohol und 4—6 Theilen Aether schnell und vollständig lösen; in der Hitze sich leicht und vollständig verflüchtigen; sich gegen Reagentien wie angeführt verhalten.

*Anwendung.* Der Sublimat wird mit grofser Vorsicht innerlich und äufserlich angewendet, darf mit den oben angeführten Substanzen nicht vermischt werden, wogegen aber häufig gefehlt wird, indem er mit Gummi, Zucker, Brod, Extracten u. s. w. verbunden wird, welche ihn mehr oder weniger schnell in Merc. dulcis umwandeln. — Dient in der Pharmacie zur Darstellung des *Merc. dulc.*, *praecipit. alb.* u. s. w.

*Dreifach basisches Quecksilberchlorid*, $HgCl_2 + 3HgO$, *basisch salzsaures Quecksilberoxyd, doppelt Chlorquecksilber-Quecksilberoxyd, Quecksilberchloridoxyd*, erhält man beim Kochen von Sublimatlösung mit Quecksilberoxyd, oder beim Fällen derselben mit einer unzureichenden Menge reiner oder kohlensaurer Alkalien (der Niederschlag bei Bereitung der *Aqua Phagadenica* ist diese Verbindung. — Vergl. Magaz. für Pharmacie Bd. 21. S. 243. und Bd. 22. S. 347; ferner Journal de Pharmacie, Nov.

1830, p. 662). Ein ziegelrothes oder schwarzbraunes, zum Theil fast schwarzes, krystallinisches Pulver. Ist ein wenig löslich in heifsem Wasser; wird in der Hitze zerlegt.

Von den Verbindungen des *Quecksilbers* mit *Chlorsäure* und *oxydirter Chlorsäure* ist bis jetzt nichts officinell.

## *Gefälltes basisches chlorwasserstoffsaures Ammoniak-Quecksilberoxyd* (*Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico*).

Formel: $N_2H_6, Cl_2H_2 + 2HgO$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Salmiak | = | 669,60 |
| 2 At. Quecksilberoxyd | = | 2731,65 |
| 1 At. weifser Quecksilberpräcipitat | = | 3401,25 |

*Synonyme.* Weifser Quecksilber-Präcipitat, salzsaures Quecksilberoxyd-Ammoniak, basisches Ammoniumquecksilberchlorid (Hydrargyrum muriaticum praecipitatum, Hydrargyrum ammoniato-muriaticum oxydatum praecipitatum, Murias oxydi Hydrargyri ammoniacalis, Oxydum hydrargyricum cum Chloreto Ammonii, Mercurius praecipitatus albus, Mercurius cosmeticus).

Der weifse Quecksilberpräcipitat wurde im 15ten Jahrhundert von *Raimund Lull* entdeckt.

§. 850. Man bereitet das basische salzsaure Ammoniak-Quecksilberoxyd durch Niederschlagen der wässerigen Lösung von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen ätzendem Sublimat (gewöhnlich werden gleiche Theile Sublimat und Salmiak verschrieben. Die Hälfte von letzterm ist aber hinreichend) mit einfach kohlensaurem Kali oder Natron, Auswaschen des erhaltenen Niederschlags und Trocknen desselben in gelinder Wärme bei Ausschlufs des Lichts. Der Salmiak befördert die Löslichkeit des Sublimats in Wasser sehr (S. 563), und man hat daher nur nöthig, beide Substanzen in ganzen Stücken mit 3—4 Theilen Wasser unter öfterem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen, wo sich alles schnell löst. Die Verbindung von gleichen Theilen ist unter dem Namen *Alembrothsalz, Salz der Weisheit, Ammonium-Quecksilberchlorid,* bekannt. (Beim Verdampfen derselben krystallisirt zuerst Salmiak, hierauf Alembrothsalz in platten rhomboidischen und sechsseitigen Säulchen oder Nadeln.) — Diese Verbindung, Salmiak und Sublimat, wird häufig in Mixturen u. s. w. verschrieben, um die Löslichkeit des letztern zu vermehren. (Ueber die Wirkung von Zucker, Gummi, Extracten u. s. w. auf dieselbe s. *Schindler* im Magaz. für Pharmacie Bd. 29. S. 265.) — Zur Präcipitat-Bereitung wird die filtrirte Flüssigkeit noch mit 3—4 Theilen Wasser verdünnt und in einem geräumigen Gefäfse mit einfach kohlensaurem Kali oder Natron (S. 376 und S. 397) gefällt, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Am einfachsten erhält man aber den weifsen Präcipitat durch Fällen einer kalten concentrirten Sublimatlösung mit Aetzammoniak. Man setzt so lange Salmiakgeist zu, als ein weifser Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mit *kaltem* Wasser so lange gewaschen, als Ammoniak noch einen weifsen Niederschlag veranlafst. Man vermeide allzulanges Auswaschen, sonst wird das Präparat (durch partielle Zerlegung) gelblich. — Der weifse Präcipitat läfst sich nach eigenen Versuchen auch darstellen, wenn feinzertheiltes rothes Quecksilberoxyd mit der Hälfte Salmiak und wenig Wasser anhaltend digerirt wird; *Geiger.*

§. 851. Die *Eigenschaften* des weifsen Präcipitats sind:

Es ist ein weifses Pulver, schmeckt widerlich scharf metallisch; wirkt giftig. — Nach *Hennell* und *Mitscherlich* besteht er aus 2 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Salmiak in 100 Theilen aus 82,41 Oxyd und 17,59 Salmiak. Nach *Kane* (Ann. d. Pharm. Bd. XVIII. S. 151) enthält der weifse Präcipitat keinen Sauerstoff, sondern ist eine Verbindung von Quecksilberchlorid (Sublimat) mit Quecksilberamid ($Cl_2\,Hg + Hg, N_2\,H_4$), seine Bildung fände auf folgende Weise statt: 1 At. Quecksilberchlorid würde sich zerlegen mit 4 Atomen Ammoniak in Salmiak und in Quecksilberamid $Hg\,Cl_2 + N_4\,H_{12} = Hg\,N_2\,H_4 + Cl_2, N_2\,H_8$, das gebildete Amid $Hg\,N_2\,H_4$ würde in Verbindung mit 1 At. Chlorid $Hg\,Cl_2$ den weifsen Präcipitat constituiren (durch die Analyse gefunden Quecksilber 78,60, Chlor 13,85, Ammoniak 6,77, Verlust 0,78, das berechnete Resultat waren Quecksilber 79,73, Chlor 13,93, Amid [$N_2\,H_4$] 6,34). Diese Resultate erwarten noch ihre Bestätigung. — In der Hitze verflüchtigt er sich unter Entwickelung von Stickgas und Ammoniakgas, und Bildung von Mercurius dulcis. Aetzende Alkalien entwickeln daraus Ammoniak und wandeln die Farbe in gelb um, ohne eine vollständige Zersetzung zu bewirken. Iodkalium zerlegt ihn vollständig in Quecksilberiodid, freies Kali und Ammoniak, ähnlich verhält sich Schwefelbarium (*Kane*). — In Wasser ist er sehr wenig löslich. Nach *Mitscherlich* entzieht ihm Wasser nur Salmiak, wobei eine basischere Verbindung von gelblicher Farbe gebildet wird. (Vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. 16. S. 41.) Unlöslich in Weingeist. Das durch Kochen mit Wasser oder Alkalien gebildete gelbe Pulver enthält nach *Kane* Oxyd und ist eine Verbindung von 1 At. weifsem Präcipitat mit 2 At. Oxyd, bei der Zersetzung wird Salmiak gebildet; 1 At. weifser Präcipitat würde sich mit 2 At. Wasser zersetzen in 2 At. Oxyd und 1 At. Salmiak ($Cl_2\,N_2\,H_4\,Hg_2 + H_4\,O_2 = 2\,Hg\,O + Cl_2\,N_2\,H_8$). Diese beiden Atome Oxyd würden in Verbindung treten mit 1 At. Chlorquecksilberamid $= 2\,Hg\,O, Cl_2\,Hg, N_2\,H_4$ zu dem gelben Pulver; *Kane*.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Er mufs schön weifs, nicht gelblich oder grau seyn, sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen (wobei nur Merc. dulcis, kein Sublimat oder freies Quecksilber aufsteigen darf), in Salpetersäure sich leicht auflösen; auch in Salzsäure zwar langsam, aber vollständig sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Aufbrausen auflösen (Zusatz von Kali macht wieder weifsen Präcipitat entstehen); mit Schwefelsäure übergossen darf er keine rothen Dämpfe entwickeln, mit Aetzkalilösung abgerieben mufs er unter Ammoniakentwickelung gelb, nicht grau, werden.

*Medicinische Anwendung.* Der weifse Präcipitat wird nur äufserlich als Pulver, in Salben u. s. w. gebraucht.

Zerlegt man Quecksilberchlorür (Mercurius dulcis) anstatt mit Aetzkali mit Aetzammoniak, so wird ein *grauschwarzes* Pulver erhalten, welches als *Saunders schwarzes Quecksilberoxydul* (*Mercurius praecipitatus niger Saunderi*) officinell war. — Dieses besteht aus Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorür und salzsaurem Ammoniak. — War sonst officinell.

## *Quecksilber und Brom.*

§. 852. Auch mit Brom verbindet sich das Quecksilber leicht zu *Quecksilberbromür* und *Quecksilberbromid.*

*Quecksilberbromür* (*Brometum hydrargyrosum*). Formel: $Hg_2\,Br_2$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Quecksilber | = 2531,65 |
| 2 At. Brom | = 978,31 |
| 1 At. Quecksilberbromür | = 3509,96 |

*Synonyme.* Einfach Bromquecksilber, Halbbromquecksilber (Hydrargyrum bromatum).

§. 853. Das Quecksilberbromür erhält man, wenn 9 Th. Quecksilberbromid mit 5 Th. Quecksilber genau gemengt, in verschlossenen Gefäfsen erhitzt und sublimirt werden. Oder durch Niederschlagen einer verdünnten Lösung von saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Bromkalium. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen und getrocknet. — Die auf trockenem Wege erhaltene Verbindung bildet weifse faserige Krystalle; auf nassem Wege erhält man ein weifses flockiges zartes Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, dem auf gleiche Art bereiteten Quecksilberchlorür (S. 560) ganz ähnlich; geschmacklos; unlöslich in Wasser und Weingeist; in schwacher Rothglühhitze ohne Zerlegung flüchtig. — Es erleidet ganz ähnliche Zersetzungen, wie Mercurius dulcis.

*Quecksilberbromid* (*Brometum hydrargyricum*). Formel: $HgBr_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Quecksilber | = | 1265,82 |
| 2 At. Brom | = | 978,31 |
| 1 At. Quecksilberbromid | = | 2244,16 |

*Synonyme.* Doppelt Bromquecksilber, einfach Bromquecksilber, Bromquecksilbersäure (Hydrargyrum bi-bromatum, Acidum bromo-hydrargyricum).

§. 854. Das Quecksilberbromid bildet sich beim Zusammenbringen von Brom mit Quecksilber unter Feuererscheinung. Man erhält es, indem Quecksilber mit Brom und Wasser anhaltend geschüttelt wird, bis die braune Farbe verschwunden ist. Man wiederholt die Operation mit Zusatz von neuen Mengen Brom, so lange noch überschüssiges Quecksilber vorhanden ist, erhitzt mit hinreichend Wasser zum Kochen, bis alles gelöst ist, und filtrirt, beim Erkalten krystallisirt Quecksilberbromid. Oder man löst 1 At. Quecksilberoxyd in hinreichend Salpetersäure auf, versetzt die mit etwas Wasser verdünnte Auflösung mit 1 At. Bromkalium in Wasser gelöst (beide Salzlösungen müssen möglichst neutral seyn), verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit hinreichender Menge kochendem Alkohol; beim Erkalten des Filtrats krystallisirt Quecksilberbromid, ähnlich dem Quecksilberchlorid (S. 562); durch Verdampfen der Lösungen erhält man den Rest. Auch läfst es sich durch Subliminiren eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Bromkalium, so wie durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Hydrobromsäure bereiten. — Krystallisirt in silberweifsen dünnen glänzenden Blättchen oder plattgedrückten vierseitigen Säulen; schmeckt widerlich scharf metallisch; wirkt giftig. In der Hitze schmelzbar und flüchtig. Ist schwerlöslich in Wasser, bedarf in der Hitze 4 bis 5 Theile; beim Erkalten krystallisirt der gröfste Theil heraus. Ist aber ziemlich löslich in

Weingeist, mehr noch in Aether: die Lösungen reagiren sauer. — Es erleidet ähnliche Zersetzungen wie Sublimat (S. 563), und verhält sich nach *v. Bonsdorff* ebenfalls gegen elektropositive Brommetalle als Säure, und bildet mit ihnen *bromquecksilbersaure Brommetalle.* — Die *Erklärung* ist der Bildung von Quecksilberchlorid (S. 562) ähnlich.

Die *Prüfung*, ob diese Produkte Bromverbindungen sind, geschieht am besten mit Chlor, welches Brom als einen braunen Dampf entwickeln mufs. Einfach chromsaures Kali darf damit keinen rothen Niederschlag bilden; *Caillot* (S. 251).

*Anwendung.* Das Quecksilberbromid fängt man an gegen Syphilis zu gebrauchen.

## *Quecksilber und Iod.*

§. 855. So wie mit Chlor und Brom verbindet sich das Quecksilber auch leicht mit Iod, und bildet damit ebenfalls 2 Verbindungsstufen, nämlich *Quecksilberiodür* und *Quecksilberiodid.*

### *Quecksilberiodür* (*Iodetum hydrargyrosum*). Formel: $Hg_2 I_2$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Quecksilber | = 2531,65 |
| 2 At. Iod | = 1579,50 |
| 1 At. Quecksilberiodür | = 4111,15 |

*Synonyme.* Einfach Iodquecksilber, halb Iodquecksilber (Hydrargyrum iodatum).

§. 856. Das Quecksilberiodür wird erhalten, wenn 8 Theile Quecksilber und 5 Theile Iod anhaltend zusammengerieben werden. (Man setzt dem Gemenge, wenn es eine röthliche Farbe angenommen hat, Alkohol in kleinen Portionen zu, bis ein grünes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche entstanden ist.) — Durch Fällung von essigsaurem oder salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Iodkalium erhält man Gemenge von Quecksilberiodür mit Quecksilberiodid und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. — Grünlich gelbes Pulver, wird beim Erhitzen vorübergehend roth; specifisches Gew. 7,75; unlöslich in Wasser und Weingeist; schmelzbar und flüchtig.

### *Quecksilberiodid* (*Iodetum hydrargyricum*). Formel: $Hg I_2$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Quecksilber | = 1265,82 |
| 2 At. Iod | = 1579,50 |
| 1 At. Quecksilberiodid | = 2845,32 |

*Synonyme.* Doppelt Iodquecksilber, einfach Iodquecksilber, Iodquecksilbersäure (Hydrargyrum bi-iodatum, Acidum iodo-hydrargyricum).

§. 857. Das Quecksilberiodid erhält man durch Niederschlagen der wässerigen Lösung von 8 Theilen Quecksilberchlorid mit 10 Theilen Iodkalium. Die Lösungen werden ziemlich verdünnt. Man vermeide, einen Ueberschufs des Quecksilberchlorids zuzusetzen, sonst löst sich der Niederschlag wieder auf. — Er wird wohl gewaschen und getrocknet. — Wenn die Chloridauflösung im Ueberschufs angewendet wird, so ist der Niederschlag blafsroth, eine Doppelverbindung von Chlorid mit Iodid, was durch weiteren Zusatz von Iodkalium vollkommen in Quecksilberiodid zerlegt wird; letzteres ist sowohl in überschüssi-

gem Quecksilberchlorid als in Iodkalium löslich. — Schön scharlachrothes Pulver, von 6,32 spec. Gewicht, unlöslich in Wasser; leicht schmelzbar; wird beim Schmelzen gelb; flüchtig in der Hitze; bildet durch Sublimation schwefelgelbe rhombische Tafeln, die beim Zerreiben wieder schön scharlachroth werden. — In Säuren, reinen Alkalien und löslichen Iodmetallen, mehreren Quecksilbersalzen und Weingeist ist es löslich. — Beide Verbindungen erleiden ähnliche Zersetzungen wie die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen. Das Quecksilberiodid verbindet sich nach *v. Bonsdorff* ebenfalls mit elektropositiven Iodmetallen zu *iodquecksilbersauren Iodmetallen.*

*Anwendung.* Sowohl das Quecksilberiodür als auch das -Iodid fangen an als Arzneimittel gebraucht zu werden. — Die durch lösliche Iodmetalle und Quecksilberoxydul- oder Oxyd-Salze erzeugten Niederschläge dienen sich gegenseitig als Reagentien (S. 251, 552 u. 554). Das Quecksilberiodid dient auch als Malerfarbe und zum Scharlachrothfärben der Zeuge.

Eine Verbindung von *Iodquecksilber* mit *Ammoniak* erhält man nach *Caillot* und *Corriol*, wenn Quecksilberiodid mit concentrirtem flüssigem Aetzammoniak übergossen wird; aus der Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung beim freiwilligen Verdunsten in farblosen Blättchen und Nadeln, die sehr leicht zerlegbar sind. Schon an der Luft entweicht Ammoniak und Quecksilberiodid bleibt (Magaz. für Pharmac. Bd. 4. S. 151).

## *Quecksilber und Schwefel.*

*Quecksilbersulfür*, $Hg_2 S$, erhält man durch Niederschlagen eines Quecksilberoxydulsalzes mit Hydrothionsäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall. — Ein schwarzes geschmackloses Pulver, leicht zerlegbar in Quecksilber und Zinnober. — Nicht officinell.

***Quecksilbersulfid*** **(*Sulphuretum hydrargyricum*). Formel: Hg S.**

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Quecksilber | = | 1265,82 |
| 1 At. Schwefel | = | 201,17 |
| 1 At. Quecksilbersulfid | = | 1466,99 |

### a) *Amorphes Quecksilbersulfid.*

*Synonyme.* Schwarzes doppelt (einfach) Schwefelquecksilber, zum Theil mit überschüssigem Schwefel, mineralischer Mohr (Hydrargyrum sulphuratum nigrum, partim cum Sulphure excedente, Bisulphuretum Hydrargyri nigrum, Aethiops mineralis.

Scheint schon sehr früh bekannt gewesen zu seyn; die Vorschrift, dasselbe durch Reiben darzustellen, lehrte zuerst *Harris* 1689.

§. 858. Das amorphe Quecksilbersulfid erhält man auf vielerlei Arten: 1) Durch Niederschlagen eines Quecksilberoxydsalzes oder von Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Iodid und -Cyanid mit überschüssiger Hydrothionsäure, oder einem auflöslichen Schwefelmetall (oder Schwefelleberlösung S. 367). — Gelegentlich erhält man es sehr rein bei Bereitung der Blausäure nach *Vauquelin; Kriel's schlafmachendes Pulver (Pulvis hypnoticus* seu *narcoticus Krieli, Aethiops narcoticus).* — Auch beim Zusammenreiben oder Schütteln von Quecksilber oder Quecksilber und Schwefel mit Schwefelle-

berlösung oder Quecksilber, Schwefel und Aetzkalilauge in niederer Temperatur erhält man amorphes Quecksilbersulfid. — Jetzt bereitet man sich zum pharmaceutischen Gebrauch das gebräuchliche amorphe Quecksilbersulfid mit Ueberschufs an Schwefel, den *mineralischen Mohr,* durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber bei gewöhlicher Temperatur. Es werden gleiche Theile Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen in einer steinernen Reibschale so lange gerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind, und ein gleichförmig schwarzes Pulver entstanden ist. Man befördert die Vereinigung durch öftern Zusatz von wenig Wasser; besser ist es jedoch, Schwefel und Quecksilber trocken, *ohne alles Erwärmen,* in einer geräumigen Reibschale mit breitem flachem Pistill, wo möglich ununterbrochen, zu reiben, bis ein gleichförmig schwarzes Pulver entstanden ist, in welchem auch unter der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind. Man bearbeitet zweckmäfsig nur kleine Mengen auf einmal, so beschleunigt man die Arbeit sehr und erhält ein gleichförmiges Produkt. Am schnellsten geschieht die Vereinigung, wenn sie mit so viel hydrothionsaurem Ammoniak (S. 282) versetzt wird, dafs ein feuchtes, etwas zusammenballendes Pulver entsteht (auf 8 Theile etwa 1 Th.), und besonders anfangs *recht schnell* alles bis zum Trockenwerden gerieben wird. Einige Pharmacopöen schreiben auf 1 Theil Schwefel 1½ bis 2 Theile Quecksilber vor. — Nach einigen älteren Pharmacopöen werden Schwefel und Quecksilber durch Schmelzen vereinigt. *Quecksilbermohr durch Schmelzen bereitet (Aethiops mineralis fusione paratus).* Man bringt Schwefel in einem gufseisernen oder irdenen Geschirr bei gelinder Hitze zum Schmelzen und schüttet das vorher erwärmte Quecksilber nach und nach zu; fährt fort bei gelinder Hitze zu reiben, bis alles Quecksilber mit dem Schwefel vereinigt ist. Nach dem Erkalten wird das Produkt zum feinsten Pulver zerrieben. (Die Bereitung nach *Configliachi* siehe im Magazin für Pharmacie Bd. 9. S. 47.)

*Erklärung.* Durch Zerlegung eines Quecksilber*oxyd*salzes oder von Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Cyanid mit Hydrothionsäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall auf nassem Wege entsteht immer amorphes Quecksilbersulfid. Auch beim anhaltenden Reiben von Schwefel und Quecksilber verbinden sich beide schon bei gewöhnlicher Temperatur zu schwarzem Schwefelquecksilber. Früher glaubte man, durch Reiben erhalte man nur (gröfstentheils) ein Gemenge von (getödtetem, S. 551) Quecksilber und Schwefel. Allein wiederholte neuere Untersuchungen von *Mitscherlich* u. A. ergaben, dafs durch Reiben *gutbereiteter* Aethiops kein unverbundenes Quecksilber enthält. — Schwefelleberlösungen befördern die Bildung von Quecksilbersulfid sehr, und tragen zur Beschleunigung der Arbeit vieles bei, allein die fixen Alkalien wandeln das amorphe Quecksilbersulfid leicht in rothes um (S. 572) und das völlige Auswaschen der alkalischen Verbindungen ist etwas schwierig. Dies fällt bei hydrothionsaurem Ammoniak weg. Denn beim schnellen Reiben wird es unter Abtretung von (ein wenig) Schwefel völlig zerlegt, Ammoniak entweicht, wie schon der heftige Geruch anzeigt, vollständig, und ein Auswaschen ist hier nicht nöthig, daher dieser Zusatz in jedem Fall zulässig und zweckmäfsig ist.

§. 859. Die *Eigenschaften* des jetzt gebräuchlichen amorphen Quecksilbersulfids sind: Es ist ein schwarzes gewichtiges Pulver; das durch Schmelzen bereitete ist mehr grauschwarz, zum Theil mit einem Stich ins Violette, und noch gewichtiger; aber das durch Niederschlagen auf nassem

Wege erhaltene ist ein höchst zartes, lockeres, sammetschwarzes Pulver; alle sind geschmacklos; unlöslich in Wasser. — *Bestandtheile:* Der gebräuchliche mineralische Mohr ist ein inniges Gemenge von amorphem Quecksilbersulfid und Schwefel. Die Mengenverhältnisse weichen nach den Vorschriften etwas ab (s. o.). — Wässerige Säuren greifen den Quecksilbermohr nicht an. Concentrirte Aetzkali- oder Natron-Lösung nimmt anfangs nur den überschüssigen Schwefel auf. Beim anhaltenden Kochen mit überschüssiger sehr concentrirter Aetzkalilauge löst sich ein Theil oder alles Schwefelquecksilber von dem durch Niederschlagen oder Reiben bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Aethiops, ohne Farbenänderung, auf. Beim Erkalten schwärzt sich die Auflösung. Es fällt etwas Aethiops, in Verbindung mit einem Salz, in zarten weifsen seidenglänzenden Nadeln heraus, welche beim Verdünnen mit Wasser unter Luftzutritt schwarz werden und wieder Aethiops ungelöst zurücklassen. Nach *Brunner*, der dieses Salz (*Poggendorff's* Annalen a. a. O.) bei Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege nach *Kirchhof* ebenfalls erhielt, besteht es aus 1 At. Schwefelkalium, 1 At. Quecksilbersulfid und 5 At. Wasser = $KS, HgS + 5H_2O$. — Der durch Schmelzen bereitete Quecksilbermohr wandelt sich beim Erhitzen mit Aetzlauge (häufig, nicht immer) in Zinnober um. Beim Erhitzen und Sublimiren verwandeln sich aber alle in Zinnober; ist überschüssiger Schwefel vorhanden, so verflüchtigt sich dieser zuerst. An der Luft erhitzt, verbrennt das amorphe Quecksilbersulfid mit blauer Flamme. Mit Königswasser behandelt, entfärbt es sich, bildet zum Theil Zinnober, gleichzeitig unter lebhaftem Aufbrausen Quecksilberchlorid und Schwefelsäure; ein Theil Schwefel scheidet sich ab. Fixe Alkalien und Metalle zerlegen es in der Hitze, bilden Schwefelmetalle und Quecksilber verflüchtigt sich.

*Prüfung auf die Reinheit und Güte.* Es mufs ein rein schwarzes, kaum in's Graue, nicht in's Violette gehendes zartes Pulver seyn; mit Wasser abgerieben, darf man selbst unter der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr erkennen; eben so darf Salpetersäure damit digerirt kein Quecksilber daraus auflösen. (Aus frischbereitetem Aethiops nimmt sie zum Theil noch etwas daraus auf.) Gegen wässerige Alkalien mufs er sich wie angeführt verhalten, und darf sich beim Erhitzen mit denselben nicht in Zinnober verwandeln. In der Hitze mufs er sich vollkommen verflüchtigen.

*Medicinische Anwendung.* Der mineralische Mohr wird in Pulver-, Pillen- und Latwergen-Form innerlich gegeben. — Das durch Niederschlagen erhaltene Präparat, *Kriel's schlafmachendes Pulver (Pulvis narcoticus seu hypnoticus Krieli)* u. s. w. (s. o.), wird mit Unrecht jetzt kaum mehr gebraucht, obgleich es als eine beständig gleichförmige Verbindung, versteht sich bei pünktlicher Arbeit (s. u.), dem durch Reiben erhaltenen Aethiops vorzuziehen seyn möchte, auch gewifs weit wirksamer als Zinnober (S. 573) ist. Es verhält sich vielleicht zu diesem wie Kermes (S. 467) zu Antimonium crudum. Nach *Orfila* wirkt es nicht giftig (s. Mag. f. Pharm. Bd. 27. S. 268).

### b) *Rothes Quecksilbersulfid.*

*Synonyme.* Rothes doppelt (einfach) Schwefelquecksilber, Zinnober (Hydrargyrum bisulphuratum rubrum, Bisulphuretum Hydrargyri rubrum, Sulphuretum hydrargyricum, Cinnabaris).

Der Zinnober ist schon in alten Zeiten unter dem Namen Minium be-

kannt gewesen (*Geiger* fand ihn in Farben aus alten ägyptischen Grabmälern). — Er findet sich natürlich.

§. 860. Der *natürliche Zinnober* (*Cinnabaris nativa*) wird durch Auslesen oder durch Sublimation von seinen Beimengungen befreit. *Künstlichen Zinnober* (*Cinnabaris factitia*) erhält man zum Arzneigebrauch durch Sublimation des amorphen Quecksilbersulfids. Man bereitet sich zuerst nach S. 569 Quecksilbermohr durch Schmelzen, wobei aber nur 1 Theil Schwefel auf 6 Theile Quecksilber genommen wird. Die Hitze wird aber etwas vermehrt, so dafs sich das Gemische mit schwacher Explosion entzündet. Jetzt entfernt man das Gefäfs vom Feuer und bedeckt es nach einigen Secunden, um die Flamme zu ersticken, zerreibt die Masse nach dem Erkalten zu feinem Pulver und erhitzt noch eine Zeitlang in einem offenen flachen Gefäfse unter Umrühren gelinde, um den überschüssigen Schwefel zu verjagen. Dann wird der Aethiops in einem Sublimirkolben sublimirt. Bei der Sublimation hat man die S. 180 angeführten Cautelen zu beobachten. Die Farbe des Zinnobers wird höher, wenn er, nachdem er sublimirt ist, nochmals kurze Zeit etwas stark erhitzt wird. — Er wird dann zum pharmaceutischen Gebrauche präparirt (S. 131). Die Farbe wird erhöht, wenn der fein präparirte Zinnober noch einige Zeit (mehrere Monate lang) an einem dunkeln Ort, mit Wasser oder sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, unter öfterm Rühren, wird stehen gelassen.

Nicht nur durch Sublimation, sondern auch auf nassem Wege läfst sich der meiste Aethiops durch Behandeln mit Alkalien zum Theil sehr vortheilhaft in Zinnober umwandeln; indem man erst durch Reiben oder Schütteln einer Schwefelleberlösung mit Quecksilber oder eines Gemenges von Schwefel, Quecksilber und Aetzkalilauge Aethiops darstellt, der entweder blos bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäfsen anhaltend geschüttelt wird, wo er nach einiger Zeit in Zinnober übergeht; wie *Th. Martius* angibt. Nach *demselben* wird ein Gemenge von 1 Theil Schwefelblüthe (Schwefelmilch ist dazu untauglich) und 7 Theilen Quecksilber in einem starken gläsernen Gefäfs mit 2 — 3 Theilen concentrirter Schwefelleberlösung übergossen, dafs noch ein Theil leer bleibt, und das Gefäfs zwischen Sägespänen u. s. w. recht fest gepackt, an den obern Balken der Säge einer Sägemühle befestigt, wo durch das beständige Schütteln binnen 2 — 3 Tagen der schönste Zinnober gebildet ist. Auf diese Art wird in einer Fabrik bei Erlangen wöchentlich 1 — 2 Centner Zinnober verfertigt. — Oder das Gemenge wird einige Zeit gelinde erwärmt, um die Bildung des Zinnobers zu befördern. Nach *Döbereiner* wird eine concentrirte Lösung von 5fach Schwefelkalium (S. 367) mit Quecksilber (auf 1 Th. des ersteren etwa $2\frac{1}{2}$ des letzteren) in einer geräumigen Reibschale mit flachem Pistill unter gelinder Erhitzung so lange (1 — 2 Stunden) gerieben, bis das Quecksilber in ein dunkelrothes Pulver verwandelt ist; man giefst dann die überstehende Flüssigkeit ab, setzt dem Zinnober eine geringe Menge verdünnte Aetzkalilauge zu und reibt bei einer Temperatur von 30 — 40° R. noch so lange, bis er eine brennendrothe Farbe erhalten hat. Die abgegossene Schwefelleberlösung kann aufs Neue mit Schwefel gesättigt und auf Zinnober benutzt werden. (*Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 61. S. 380.) — *Bucholz* schreibt vor, 3 Theile Aetzkalilauge, welche die Hälfte

trockenes Kalihydrat (S. 351) enthält, mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser zu verdünnen, und mit $\frac{1}{2}$ Theil Schwefel und 2 Theilen Quecksilber zu vermengen. Man erwärmt das Gemenge, und schüttelt es anhaltend in einem verstopften Glase, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind, sondern ein rein schwarzes Pulver gebildet wurde, welches man 24 Stunden an einem *mäfsig* warmen Ort unter öfterm Schütteln stehen läfst, wo die schwarze Farbe in Roth sich umwandelt. (Hiebei ist ebenfalls zu starke Erhitzung zu vermeiden, weil sonst die Farbe nicht schön ausfällt.) Die Flüssigkeit wird abgegossen, und der Zinnober anfangs mit achtmal so viel Wasser, welches den 8ten Theil Kalihydrat enthält, hierauf mit reinem Wasser vollkommen ausgewaschen. — Nach *Kirchhof* werden 300 Theile Quecksilber mit 68 Theilen Schwefel und etwas Aetzkali gerieben, bis amorphes Quecksilbersulfid entstanden ist, dieses wird mit einer Lösung von 160 Theilen Aetzkali in eben so viel Wasser, unter stetem Umrühren und Erneuerung des verdunstenden Wassers 2 Stunden lang erhitzt, dann ferner ohne Wasserzusatz unter fortwährendem Reiben erhitzt, bis es eine gelatinöse Consistenz und hochrothe Farbe erhält; hierauf wird wie oben angegeben verfahren. — *Brunner* läfst 300 Theile Quecksilber mit 114 Theilen Schwefel so lange reiben, bis ein vollkommener Aethiops entstanden ist, und keine Quecksilberkügelchen mehr zu bemerken sind; diesem wird eine Lösung von 75 Theilen Aetzkali in 400 bis 450 Theilen Wasser nach und nach zugesetzt; dann erwärmt man das Gemenge bis auf 36° R., welche Wärme möglichst *gleichförmig* unterhalten und *nicht überstiegen* werden darf. Anfangs mufs immer gerieben werden, später nur von Zeit zu Zeit; das etwa verdampfte Wasser mufs man, wenn es nöthig ist, öfter ersetzen; nimmt die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit an, so mufs *alsbald* Wasser zugesetzt werden; in einigen Stunden fängt die schwarze Farbe an sich zu verändern und wird oft mit Schnelligkeit roth; man reibt und digerirt, bis die schönste Scharlachröthe entstanden ist. Bei kleinen Mengen dauert die Arbeit 8 bis 12 Stunden, bei gröfseren aber längere Zeit. Der Zinnober wird dann mit Wasser gewaschen und das Quecksilber durch Schlämmen entfernt. Auch durch Digestion von Aethiops (aus 1 Th. Schwefel und $2\frac{1}{2}$ Quecksilber erhalten) mit Schwefelleberlösung (aus beinahe 2 Theilen Schwefelleberlösung [nach S. 367 bereitet] und 3 Theilen Wasser), so wie durch Digestion von Quecksilberoxyd, Mercurius dulcis, solubilis Hahnemanni, Turpethum minerale, mit Schwefelleberlösung oder hydrothionsaurem Ammoniak (S. 282), desgleichen durch Digestion von mit Aetzkalk abgeriebenem Quecksilber mit Schwefelleberlösung, und des Quecksilbermohrs mit hydrothionsaurem Ammoniak erhält man nach *demselben* Zinnober. (Vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. 15. S. 593.) — Man erhält auch durch Digeriren von weifsem Präcipitat mit mit Schwefel gesättigtem Schwefelammonium in sehr kurzer Zeit einen prächtigen Zinnober. — Der auf nassem Wege erhaltene Zinnober mufs, wenn er metallisches Quecksilber enthält, durch Schlämmen davon befreit werden.

*Erklärung.* Amorphes Quecksilbersulfid wird roth, indem es aus dem amorphen in krystallinischen Zustand übergeht. Rother Zinnober bis zum Verdampfungspunkt erhitzt und in kaltes Wasser geworfen wird schwarz. *Fuchs.*

**§. 861.** Die *Eigenschaften* des Zinnobers sind: Der natürliche findet sich krystallisirt in zum Theil durchscheinenden cochenillrothen Rhomboedern und deren Abänderungen; der künstliche sublimirte stellt eine dunkel cochenillrothe oder hellbraunrothe, strahlig krystallinische Masse dar; durch Zerreiben nimmt er eine lebhaft scharlachrothe Farbe an. Der schönste ist der aus China und der unter dem Namen *Vermillon* aus Holland kommende. Auch der auf nassem Wege bereitete hat eine schöne hochrothe Farbe, welche bei guter Bereitung dem chinesischen oder

holländischen Zinnober gar nicht nachsteht, wie z. B. der bei Erlangen bereitete. Beim Erhitzen wird die Farbe vorübergehend dunkler; spec. Gew. 8,124. Er ist geschmack- und geruchlos; flüchtig in der Hitze; unlöslich in Wasser und Weingeist, wässerigen Säuren und Alkalien. Wirkt nach *Orfila* ebenfalls nicht giftig (Mag. f. Pharmac. au S. 570 a. O.). — Beim Erhitzen an der Luft verhält er sich wie das amorphe Quecksilbersulfid; Königswasser greift ihn ebenfalls heftig an und zerlegt ihn auf gleiche Weise; auch gegen trockne Alkalien und Metalle, Kalk, Zinn, Spiefsglanz u. s. w., verhält er sich eben so in der Hitze (siehe auch Bereitung des Quecksilbers, S. 549).

*Prüfung auf seine Reinheit.* Der in dichten krystallinischen Massen sublimirte Zinnober ist nie unrein. Der präparirte wird geprüft durch Erhitzen, wo er sich vollständig verflüchtigen mufs. Weder Säuren noch Alkalien dürfen etwas davon auflösen; färbt er sich mit Salpetersäure braun, und gibt die Auflösung mit Hydrothionsäure einen schwarzen Niederschlag, so enthält er Mennige. Der auf nassem Wege bereitete enthält aber öfter feinzertheiltes Quecksilber beigemeugt, welches ihm durch Salpetersäure sehr schwierig vollständig entzogen werden kann, die Flüssigkeit gibt dann mit Hydrothionsäure auch einen gefärbten Niederschlag, allein der Zinnober verändert hierbei seine Farbe nicht. Er enthält aber dann leicht die Verbindung von Schwefelquecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd (s. u.). Ein solcher Zinnober oder metallisches Quecksilber enthaltender, wird, mit Schwefelleberlösung kalt übergossen, *schwarz.* Durch gelindes Erwärmen oder anhaltendes Schütteln wird er wieder roth. Wird er, mit Aetzkali gekocht, dunkler, und gibt die mit Salpetersäure übersättigte Flüssigkeit mit Hydrothionsäure einen gelben Niederschlag, so enthält er Schwefelarsen.

*Anwendung.* Ehedem war auch der natürliche Zinnober als Arzneimittel gebräuchlich. Jetzt wendet man blos künstlichen, aber auch selten an; in Pulverform und zum Räuchern. Er ist Bestandtheil des *pulveris antispasmodici*, und der *Spec. cephalic. Michaelis.* — In der Technik dient er als bekannte Malerfarbe.

*Mercurius violaceus* ist eine sonst mehr als jetzt gebräuchliche Art Schwefelquecksilber, die vom Zinnober wohl nicht wesentlich verschieden ist. — Man erhält ihn nach der Pharmacopoea Parisiensis von 1748 auf folgende Art: 4 Theile Schwefelblüthe werden geschmolzen und nach und nach 6 Theile reines Quecksilber und 4 Theile Salmiak darunter gerührt; die erkaltete Masse wird gepulvert und bei nach und nach verstärktem Feuer in einem Kolben sublimirt, die weifsen Blumen werden weggeworfen und der untere schwere Sublimat noch dreimal sublimirt. Der obere Theil des Sublimats wird leicht und gelb seyn, der untere schwer und schwärzlich, zuweilen violett. Letzterer wird fein präparirt und Weingeist darüber abgebrannt; er ist der Merc. violaceus. Einen dunkel violetten Zinnober erhält man auch öfter beim *langsamen* Subliniren des schwarzen Schwefelquecksilbers, zum Theil auch schon dadurch, dafs man den fertigen Aethiops (S. 569) eine Zeitlang fast bis zum Sublimiren erhitzt. — Neuerdings wird dieses Mittel auch bei uns gegen hartnäckige Hautkrankheiten, Flechten u. s. w. angewendet.

Eine Verbindung von *Quecksilbersulfid* mit einem *Quecksilberoxydsalz* oder *Quecksilberchlorid* erhält man, wenn Quecksilberoxydsalze, Sublimatlösung u. s. w. mit *wenig* Hydrothionsäure gefällt werden. Anfangs nimmt das Gemenge eine gelbrothe, braune, und schwarze Farbe an, welche sich nach einiger Zeit in Weifs umwandelt (S. 280 und 563). — Diese *weifsen Niederschläge* sind nicht, wie man früher glaubte, Gemenge von Schwefel und Quecksilberoxydulsalzen, sondern nach *H. Rose* feste Verbindungen von Schwefelquecksilber mit unzerlegtem Quecksilbersalz, Chlorquecksilber u. s. w. Der weifse Niederschlag, den Hydrothionsäure mit Sublimatlösung bildet, besteht nach *demselben* aus 2 At. Quecksilber-

sulfid und 1 At. Quecksilberchlorid = $HgCl_2 + 2HgS$ (schwefelbasisches Quecksilberchlorid *Berz.*), (*Poggendorff's* Annalen Bd. 13. S. 59 und Magaz. für Pharmac. Bd. 24. S. 335). Die Beimischung dieser Salze bei dem amorphen Quecksilbersulfid auf nassem Wege ist nach *Orfila* die Ursache, dafs diese Niederschläge, auch wenn sie schwarz sind, zuweilen noch giftige Eigenschaften zeigen.

*Neutrales* und *basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd* (*Hydrargyrum sulphuricum* et *subsulphuricum oxydatum*).

Formel: $HgO, SO_3$ und $3HgO, SO_3$.

| | |
|---|---|
| 1 At. Quecksilberoxyd | = 1365,82 |
| 1 At. Schwefelsäure | = 501,17 |
| 1 At. neutrales schwefels. Quecksilberoxyd | = 1866,99 |
| 3 At. Quecksilberoxyd | = 4097,47 |
| 1 At. Schwefelsäure | = 501,17 |
| 1 At. basisch schwefels. Quecksilberoxyd | = 4598,54 |

*Synonyme.* Quecksilbervitriol und mineralischer Turpith (Sulphas et Subsulphas hydrargyricus, Turpethum minerale).

Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd ist schon längst bekannt. Den mineralischen Turpith kannte schon *Croll* im 16ten Jahrhundert.

§. 862. Die Schwefelsäure greift das Quecksilber in der Kälte nicht an, in der Hitze bildet sie, je nach den Mengenverhältnissen von Säure und Metall und der Dauer der Einwirkung, schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Oxyd (§. 835 und 838). Es gibt neutrale, saure und basische schwefelsaure Quecksilberoxydul- und Oxyd-Salze. Die neutralen und sauren sind weifs, krystallisirbar, die basischen gelbe Pulver. — Man erhält das neutrale Salz, wenn 2 Theile Quecksilber mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure (englischem Vitriolöl) in einem gläsernen Gefäfse so lange erhitzt werden, bis alles in eine weifse Salzmasse verwandelt und trocken ist. (Die Bereitung desselben geschieht in Retorten mit unlutirt vorgelegter, etwas Wasser enthaltender Vorlage, um die überschussig zugesetzte Schwefelsäure und die entweichende schweflige Säure wieder zu gewinnen, welche letztere durch Stehen an der Luft sich wieder in Schwefelsäure umwandelt.) Oder man behandelt Quecksilber mit eben so viel concentrirter Schwefelsäure, der man ¼ Salpetersäure zugesetzt hat, in der Wärme, bis alles in ein staubig-trockenes weifses Salz verwandelt ist. — Wird sie mit 6—8 Theilen kochendem Wasser übergossen und ¼ Stunde damit gekocht, so fällt ein gelbes Pulver, basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd, daraus nieder, das gewaschen und getrocknet wird.

Die *Erklärung* erhellt zum Theil aus dem oben und §. 850 Angeführten. Die Schwefelsäure wird in der Hitze durch das Quecksilber zerlegt. Die Zerlegung ist dieselbe, wie bei schwefelsaurem Kupferoxyd S. 545. Damit kein Oxydulsalz erzeugt werde, ist es gut, etwas mehr Schwefelsäure zu nehmen, und den Ueberschufs durch Erhitzen zu verjagen. Bei Zusatz von Salpetersäure oxydirt diese das Quecksilber und wird zerlegt; man bedarf dann weniger Schwefelsäure. — Das neutrale Salz zerfällt durch kochendes Wasser in saures, welches sich auflöst, und basisches, welches fast unlöslich ist.

§. 863. Die *Eigenschaften* beider Verbindungen sind: Das neutrale Salz ist eine weifse Salzmasse von scharfem ätzenden metallischen Geschmack, luftbeständig (bei vorwaltender Säure zieht es aber Feuchtigkeit aus der Luft an). Löst sich nicht unverändert in Wasser, sondern zerfällt, besonders durch viel heifses Wasser, in saures und basisches Salz (s. o.). Dieses basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd, *Mineral-Turpith*, ist ein citronengelbes Pulver; anfangs geschmacklos, dann entwickelt es einen widerlich metallischen Geschmack. — Am Lichte wird es grau, mufs daher im Dunkeln aufbewahrt werden. Ist nur in 2000 Theilen kaltem und 600 Theilen kochendem Wasser löslich.

*Prüfung auf die Reinheit dieser Produkte.* Das neutrale mufs weifs seyn, ätzende fixe Alkalien müssen es gelb, nicht grau färben, eben so kochendes Wasser. — Letzteres mufs schön hochgelb seyn; mit Schwefelsäure sich anfangs in ein weifses Salz verwandeln und in überschüssiger vollkommen auflöslich seyn; beim Erhitzen müssen sich beide vollständig verflüchtigen.

*Anwendung.* Das neutrale Salz dient vorzüglich zur Sublimatbereitung (S. 562) und des Cyanquecksilbers. Der mineralische Turpith wird noch zuweilen als Arzneimittel angewendet. Bei seiner Anwendung mufs bedacht werden, dafs er, als ein Quecksilberoxydsalz, corrosiv, giftig wirkt, und es dürfen keine Substanzen damit verbunden werden, welche zerlegend auf die schwefelsauren- (S. 551) und Quecksilberoxyd-Salze (S. 554) wirken.

## *Quecksilber und Phosphor.*

### *Phosphorsauees Quecksilberoxydul und Oxyd (Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum et oxydatum).*

*Zusammensetzung* unbekannt.

*Synonyme.* Phosphas hydrargyrosus et hydrargyricus.

Das phosphorsaure Quecksilber kannte schon *Bergman* 1761.

§. 864. Gewöhnlich bereitet man das phosphorsaure Quecksilber, indem eine heifs bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron (S. 392) gefällt wird. Der entstandene weifse Niederschlag wird gewaschen und getrocknet. — Ein weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver. — Besteht aus veränderlichen Mengen phosphorsaurem Quecksilberoxyd und Oxydul. — Dieses unsicher wirkende Salz sollte ganz verbannt werden; dagegen ein von Oxyd freies phosphorsaures Quecksilberoxydul, oder ein von Oxydul freies phosphorsaures Quecksilberoxyd eingeführt werden. — Man erhält beide Salze auf gleiche Weise, durch Niederschlagen des säurehaltigen salpetersauren Quecksilberoxyduls oder des salpetersauren Quecksilberoxyds (§. 842) mit phosphorsaurem Natron, und Auswaschen der erhaltenen Niederschläge.

§. 865. Die *Eigenschaften* dieser Salze sind: Beide

sind weifse, aus zarten Spiefschen bestehende Pulver; in Wasser fast unlöslich. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul ist fast geschmacklos, das phosphorsaure Quecksilberoxyd hat einen widerlichen Metallgeschmack. Phosphorige und schweflige Säure zerlegen beide unter Abscheidung von Quecksilber; Salzsäure löst ersteres unter Abscheidung von Quecksilber, letzteres vollständig auf; die Auflösungen bestehen aus Sublimat (§. 848) und Phosphorsäure.

*Prüfung auf Reinheit.* Beide Salze müssen weifs, fast unlöslich in Wasser seyn; kochendes Wasser darf sie nicht gelb färben. Fur sich erhitzt, mufs sich Quecksilber und Sauerstoff entwickeln, und reine Phosphorsäure bleiben. Auf glühenden Kohlen erhitzt, mussen sie sich vollständig verflüchtigen. — Das phosphorsaure Quecksilberoxydul mufs mit reinen fixen Alkalien eine schwarze, das phosphorsaure Quecksilberoxyd eine gelbe Farbe annehmen. Ersteres sich überhaupt als reines Oxydulsalz (§. 837), letzteres als reines Oxydsalz (§. 840) verhalten.

*Medicinische Anwendung* Die Salze werden jetzt selten mehr als Arzneimittel angewendet; wahrscheinlich wegen der unsichern Wirkung, welche man bei den nach den meisten früheren Angaben bereiteten Salzen wahrnahm.

Ein *saures phosphorsaures Quecksilberoxyd* hat zuerst *Wilhelmi* in Jena dargestellt und *Schäfer* 1790 als Arzneimittel eingeführt, welches nach *Bucholz's* verbesserter Bereitungsart erhalten wird, wenn 2 Theile reines trockenes Phosphorsäurehydrat (S. 297) in 8 Theilen Wasser gelöst werden, und damit ½ Theil rothes Quecksilberoxyd gekocht, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, aufs Neue in 8 Theilen Wasser gelöst, wieder abgedampft, und so wiederholt fortgefahren wird, bis alles rothe Oxyd verschwunden ist. Die wieder in 8 Theilen Wasser gelöste Masse, welche damit eine milchähnliche Flüssigkeit bildet, läfst man absetzen, erhitzt das Klare, und trägt von dem weifsen Niederschlag so lange hinzu, als dieser sich in der Hitze hell auflöst, die wieder bis auf 8 Theile verdünnte Flüssigkeit wird erkalten lassen, wieder von dem erzeugten Präcipitat hell abgegossen, und entweder so aufbewahrt, oder zur Trockne verdampft. — Ist nichts anders als eine Lösung von neutralem phosphorsauren Quecksilberoxyd in Phosphorsäure. Wird schon durch eine gröfsere Menge Wasser zum Theil zersetzt. — Diese Verbindung wird jetzt mit Recht nicht mehr angewendet.

## *Quecksilber und Kohlenstoff.*

*Kohlensaures Quecksilberoxydul* bildet sich beim Fällen eines Quecksilberoxydulsalzes mit einem fixen kohlensauren Alkali. Ein weifses oder graugelbes Pulver (S. 552). — *Kohlensaures Quecksilberoxyd* wird auf ähnliche Art durch Fällen eines Quecksilberoxydsalzes mit kohlensauren fixen Alkalien als ein gelb- oder braun-rothes Pulver erhalten (S. 554). Doppelt kohlensaure fixe Alkalien fällen die Quecksilberoxydsalze, vorzüglich aber Sublimatlösung weifs (S. 379 u. 563). Alle diese Niederschläge verändern sich sehr schnell an der Luft; sie werden braunroth, das Oxydulsalz zum Theil schwarz, und die Kohlensäure entweicht mehr oder minder schnell. — Nicht officinell.

Wird salpetersaures Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, so erhält man einen *grauen* Niederschlag, der sonst unter dem Namen *Black's graues Quecksilberoxydul* (*Mercurius cinereus Blackii*) officinell war. — Es enthält aufser den Bestandtheilen des Merc. solubilis *Hahnemanni* noch Kohlensäure.

## *Quecksilber und Boron.*

*Boraxsaures Quecksilberoxydul*, $Hg_2O, 2BO_3$, wird erhalten durch Niederschlagen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Borax. — Ein

gelblich weifses, schwerlösliches Pulver, schiefst aus der heifsen Lösung in glänzenden Schuppen an. Wird jetzt wohl kaum mehr angewendet.

Ueber die Verbindungen des Quecksilbers mit *Chromsäure* s. S. 445 und mit *arseniger* Säure S. 306.

## *Quecksilber und Schwefelantimon.*

### *Schwefelantimon-Quecksilber, Spiefsglanzmohr (Hydrargyrum stibiato-sulphuratum, Aethiops antimonialis).*

Der *Aethiops antimonialis* wird bereitet, indem 1 Theil Quecksilber mit 2 Theilen Schwefelantimon, oder 1 Theil Quecksilber, 1 Theil Schwefel und 2 Theile Schwefelantimon so lange gerieben werden, bis ein ganz gleichförmiges schwarzes Pulver daraus wurde, in welchem man unter der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr erkennt. — Es ist, nach der ersten Methode bereitet, ein inniges Gemenge von Quecksilber und Schwefelantimon; nach der 2ten, ein Gemenge von Aethiops mineralis (S. 568) mit Schwefelantimon. (Andere Bereitungsarten siehe in *Brandes* Repert. für die Chemie Bd. 2. S. 225.) — Wird wie der mineralische Mohr angewendet.

Quecksilberchlorid (Sublimat) zerlegt sich mit Antimonsulfid (Goldschwefel), wenn sie bei Gegenwart von Wasser mit einander gemischt werden, in Algarothpulver, freie Salzsäure in Schwefel und Quecksilberchlorür (Calomel). Bei weiterer Berührung mit Goldschwefel zerlegt sich das Quecksilberchlorür damit in Algarothpulver, freie Salzsäure, Schwefelquecksilber und metallisches Quecksilber.

Das Quecksilber verbindet sich mit vielen Metallen und bildet *Verquickungen (Amalgame)*; mehr oder weniger flüssige oder weiche, unter gewissen Umständen zum Theil krystallisirende Legirungen. — Die Verquickung des Quecksilbers mit den leichten Metallen erhält man vorzüglich durch galvanische Elektricität, oder wenn man in die concentrirte Auflösung eines Chlormetalls (Chlorbarium, Chlorcalcium) das Amalgam des Kaliums oder Natriums legt (s. die Darstellung des Bariums, Calciums u. s. w.). Nach *Serullas* verbindet sich das Kalium ruhig ohne merkbare Erhitzung mit Quecksilber, aber die Verbindung mit Natrium erfolgt unter Feuerentwickelung und Explosion, wenn ein Stückchen von letzterem auf Quecksilber geworfen wird; Magnium verbindet sich nur in der Hitze mit Quecksilber. — Mit schweren Metallen wird es zusammengerieben oder geschmolzen. Es verbindet sich leicht mit Antimon in der Hitze; Wismuth, Zink, Kadmium, Zinn und Blei vereinigen sich schon in der Kälte damit (die Verquickung des Quecksilbers mit Zinn dient zu *Spiegelbelegen*; auch die Legirung mit Blei gibt schöne Spiegel). Mit Eisen vereinigt es sich schwierig; Kupfer überzieht es zwar schnell, allein ein inniges Kupferamalgam ist doch etwas schwer darzustellen. (Ueber merkwürdig rotirende Bewegung bei Bildung mancher Amalgame unter Gegenwart von Säuren und Salzen vergl. *Runge* in *Poggendorff's* Ann. Bd. XV. S. 95 und Bd. XVII. S. 473; ferner über gewisse Erscheinungen bei Einwirkung des Quecksilbers auf Metalle *Daniell*, ebendas. Bd. XX. S. 260.) — Die Verquickung der Radikale der Erden mit Quecksilber mittelst Galvanismus gelang *Gay-Lussac* und *Thenard* nicht (vergl. die Darstellung des Aluminiums S. 340). — Keine dieser Verbindungen interessirt zunächst den Pharmaceuten.

Als eine Verbindung eines Quecksilberoxydsalzes oder Quecksilberchlorids mit einem Kupferoxydsalze mufs der *Liquor cupri muriatici mercurialis* angesehen werden.

Nach *Köchlin's* Vorschrift wird dazu eine Drachme Mercurius dulcis in einer Unze Salzsäure aufgelöst und von der Tinctura Veneris volatilis (S. 541), unter fleifsigem Schütteln, so lange zugesetzt, bis die entstandene dickliche Flüssigkeit sich plötzlich wieder aufhellt. Was bei ungefähr 5 Unzen der Fall seyn soll? Löst sich der Merc. dulcis nicht vollständig auf, so setzt man eine Drachme concentrirter Salpetersäure zu.

Eine sehr unbestimmte Vorschrift, die nichts Anderes als eine Verbindung von Sublimat mit obiger Tinktur liefert. Zweckmäfsiger setzt man eine bestimmte Menge Sublimat der Tinktur zu. — 2 Drachmen dieser Tinktur mit 20 Unzen Wasser vermischt, ist die *Aqua antimiasmatica composita Köchlini* — Wird wie das S. 542 angeführte Mittel gebraucht.

Neuere Untersuchungen von *Ullgren* haben die Zusammensetzung des weifsen Quecksilberpräcipitats (S. 565), so wie dieselbe von *Kane* gefunden worden ist, vollkommen bestätigt.

## XVI. *Silber (Argentum).* Symb. Ag.

Atomgew. = 1351,61.

*Synonyme.* Mond der Metalle (Luna, Diana).

Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Es kommt ziemlich häufig vor, besonders gediegen, in Verbindung mit Gold, Quecksilber oder Antimon; ferner mit Chlor, Schwefel u. s. w. verbunden.

**§. 861.** Man erhält das Silber im Grofsen: a) durch *Abtreiben;* indem die silberhaltigen Erze mit Blei, Bleioxyd, Bleierzen oder Bleiglanz und Eisen zusammengeschmolzen werden, oder die silberhaltigen Bleierze werden auf die S. 502 angegebene Weise reducirt, oder man schmilzt silberhaltiges Kupfer mit Blei zusammen, erhitzt das Bleikupfer anfangs gelinde, dann nach und nach stärker, um das Blei, mit Silber verbunden, herauszuschmelzen. Das auf eine oder die andere Art erhaltene silberhaltige Blei wird auf Treibheerden abgetrieben, d. i. man schmilzt das bleihaltige Silber in Treiböfen auf Heerden, welche etwas ausgehöhlt, und mit ausgelaugter Knochenasche ausgeschlagen sind, und leitet beständig Luft zu; das schmelzende Blei oxydirt sich mit den unedlen Metallen und fliefst als Glätte ab, das Silber bleibt rein zurück. — b) durch *Amalgamation.* Die silberhaltigen Erze werden mit Quecksilber bewegt, die chlor- und schwefelsilber-haltigen Erze röstet man mit Kochsalz, bringt sie mit Wasser und Eisen und zuletzt mit Quecksilber zusammen, und bewegt sie anhaltend; das erhaltene Amalgam wird geprefst, wo es sich in ein festes und flüssiges scheidet. Ersteres destillirt man in Retorten. Das rückbleibende Silber wird, wenn es nicht rein ist, noch mit Blei abgetrieben. (Ueber *L. Gmelin's* Vorschlag, letztere Erze, nachdem sie mit Kochsalz geröstet sind, mit Wasser auszuwaschen und dann mit Ammoniak zu behandeln, s. *Poggendorff's* Annalen Bd. 9. S. 615 — und über *Serbat's* Reinigung des Silbers von Kupfer s. Magaz. für Pharmac. Bd. 23. S. 120.)

Im Grofsen reinigt man das kupferhaltige Silber durch ein von *Darcet* zuerst ausgeführtes Verfahren, wonach das darin enthaltene Gold gleichzeitig gewonnen wird. Die granulirte Legirung wird in Platin- oder gufseisernen Kesseln mit concentrirter Schwefelsäure, bis zur völligen Verwandlung in schwefelsaure Salze, erhitzt; das Gold bleibt in Verbindung mit etwas Schwefelsilber oder -Kupfer ungelöst zurück; die Salzmasse wird mit Wasser vom Rückstand abgeschlämmt und in bleiernen Trögen mit metallischem Kupfer in Berührung gelassen, wo reines metallisches Silber abgeschieden und Kupfer-

vitriol gebildet wird. Der schwammige Silberniederschlag wird ausgewaschen und mit etwas Pottasche zusammengeschmolzen. Im Kleinen zerlegt man die Auflösung des Silbers in Salpetersäure mit Kochsalzlösung, und reducirt das wohlgewaschene Chlorsilber durch metallisches Eisen, indem man es in einem steinzeugnen Gefäfs mit dem 20fachen Volumen Wasser, dem man etwas Salzsäure zusetzt, zu einem dünnen Brei anrührt und reine Eisenbleche, die von der Flüssigkeit ganz bedeckt seyn müssen, hineinlegt. Sobald das Chlorsilber durch seine ganze Masse hindurch schwarz geworden ist, wäscht man aus, trocknet und glüht oder schmilzt man das schwammige Metall zusammen. (Gibt das reinste Metall und ist die einfachste und wohlfeilste Methode.) Oder man reducirt das scharfgetrocknete Chlorsilber (Hornsilber) durch Glühen mit gebranntem Kalk nach *Gay-Lussac*, oder einfach kohlensaurem Kali oder Natron. Man menge 9 Theile trockenes Chlorsilber mit 2 Theilen frischgebranntem Kalk genau und bringe das Gemenge nach und nach in glühenden Flufs. Ist sehr practisch! Der Kalk wird zuerst mit Wasser gelöscht und zum zweiten Mal geglüht, wodurch er als höchst feines Pulver erhalten wird. Man kann auch 4 Theile Chlorsilber, 2 Theile Kreide und 1 Theil Kohlenpulver zusammenschmelzen. *Bucholz* bringt in einen hessischen Tiegel auf 1 Theil *scharf* getrocknetes Hornsilber eben so viel einfach kohlensaures Kali in glühenden Flufs, und trägt das Hornsilber in kleinen Portionen (löffelweise) in die fliefsende Masse, so dafs man sie immer nur in die Mitte des Tiegels bringt; gibt dann noch ½ Stunde starke Rothglühhitze, und läfst erkalten, oder giefst die fliefsende Masse aus. Das Silber findet sich reducirt. *Mohr* mengt einen Theil Chlorsilber mit ⅔ trockenem wasserleerem kohlensauren Natron genau, bringt das Gemenge in einen steinernen Topf oder Arzneiglas, setzt dieses in einen Tiegel, umgibt es mit Sand, gibt nach und nach bis zum schwachen Glühen verstärkte Hitze, und entfernt das Kochsalz durch Kochen mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von wenig Salzsäure. Man erhält so das Silber im feinzertheilten Zustande als Pulver. Anstatt mit Alkalien läfst sich auch das Chlorsilber durch organische (Kohlenwasserstoff-haltende) Substanzen, z. B. Harze (Colophonium) u. s. w., in der Hitze zerlegen. Man mengt 3 Theile trockenes Chlorsilber mit 1 Theil Colophonium innig, füllt damit einen Tiegel an und gibt anfangs gelindes Feuer, bis keine blaue Flamme mehr erscheint, dann verstärkt man es, bis zum Schmelzen des reducirten Silbers, am Ende setzt man etwas gebrannten Borax zu und erschüttert den Tiegel durch einige Schläge (d. O.).

*Erklärung.* Das Abtreiben mit Blei gründet sich darauf, dafs die unedlen Metalle unter dem Luftzutritt oxydirt werden, die edlen aber nicht. — Das Verquicken wird angewendet, um das Silber von fremden Beimischungen zu trennen, das Quecksilber hat nämlich grofse Affinität zum Silber und verbindet sich damit; das Amalgam läfst sich leicht von der Gangart u. s. w. absondern. Durch Pressen und Destilliren wird das Quecksilber wieder entfernt. — Die Reinigung im Kleinen mit Kupfer gründet sich auf die gröfsere Affinität des Kupfers zum Sauerstoff, als die des Silbers; das Kupfer entzieht dem Silberoxyd den Sauerstoff, dieses fällt metallisch nieder und das Kupferoxyd verbindet sich mit den Säuren. — Auch wirkt hier wohl Galvanismus mit ein, eben so wie bei Berührung des Hornsilbers mit Wasser und Eisen oder Zink. Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Alkalien auf trockenem Wege gründet sich auf die grofse Affinität der Alkalimetalle zum Chlor in der Glühhitze, sie entziehen dasselbe dem Silber, der Sauerstoff des Alkali's entweicht. Kohlenwasserstoffhaltige Substanzen zerlegen das Chlorsilber in der Hitze, indem sich das Chlor

mit dem Wasserstoff zu Salzsäure verbindet, welche entweicht und der Flamme eine blaue Farbe ertheilt; Silber bleibt, mit etwas Kohle gemengt, zurück, von welcher man es durch Zusammenschmelzen reinigt. (Vergl. auch Ann. der Pharm. Bd. 3. S. 331.)

§. 862. Die *Eigenschaften* des Silbers sind: Es hat eine weifse, schwach ins Gelbliche spielende Farbe, und starken Glanz; krystallisirt in Octaedern und Würfeln, auch baumförmig. Ist ziemlich hart und elastisch, klingend; sehr dehnbar, läfst sich zu den dünnsten Blättchen schlagen, *Blattsilber* (*Argentum foliatum*), und zu dem feinsten Draht ziehen. (Ein Gran läfst sich zu einem 400 Fufs langen Draht ziehen.) Das spec. Gewicht ist 10,474 bis 10.510. Schmilzt in starker Hellrothglühhitze; verflüchtigt sich nur in den höchsten, durch Brennspiegel u. s. w. hervorzubringenden Hitzgraden.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Das Silber mufs sich in Salpetersäure leicht und vollständig auflösen, die Auflösung mufs wasserhell seyn. Nach Zusatz von Kochsalz darf die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit durch Blutlaugensalz keinen rothen Niederschlag (von einem Kupfergehalt) mehr geben; überhaupt darf diese Flüssigkeit kein fremdes schweres Metall mehr enthalten. Schwefelsäure zeigt in derselben Bleioxyd an.

*Anwendung.* In der Pharmacie wird das Blattsilber zum Versilbern der Pillen angewendet. Dieses mufs *chemisch rein* seyn. Das Silber dient ferner zur Darstellung des *Höllensteins.* Die silbernen Geschirre verdienen auch wegen ihrer Reinlichkeit und Haltbarkeit in Apotheken mehr eingeführt zu werden. — Seine Anwendung zu Münzen und allerlei Geräthschaften ist bekannt.

## *Silber und Sauerstoff.*

*Silberoxyd (Argentum oxydatum).* Formel: AgO.

| | |
|---|---|
| 1 At. Silber | = 1351,61 |
| 1 At. Sauerstoff | = 100,00 |
| 1 At. Silberoxyd | = 1451,61 |

*Synonyme.* Oxydum argenticum.

§. 863. Das Silber bleibt bei jeder Temperatur, so lange es fest ist, unter dem Luftzutritt unveränderlich. Beim Schmelzen an der Luft nimmt es aber Sauerstoff auf und läfst ihn beim Festwerden wieder fahren. Erstarrt die Oberfläche des schmelzenden Silbers schnell, so bildet der in der flüssigen Masse befindliche Sauerstoff bei seinem Entweichen kuglige und stengelige Erhöhungen von erstarrendem Silber. — Wird es durch Sauerstoffgas- oder Knallgas-Gebläse zum Sieden erhitzt, so verbrennt es; ferner verbrennt es durch einen starken elektrischen Schlag, und wenn es den Polen der galvanischen Säule ausgesetzt wird, mit schönem smaragdgrünem Licht zu Oxyd. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt es in der Hitze (auch in der Kälte löst concentrirte, besonders rauchende oder wasserfreie, Schwefelsäure metallisches Silber auf, — s. *Vogel* in *Kastner's* Archiv Bd. 16. S. 108), Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch; es bildet sich schwefelsaures und salpetersaures Silberoxyd. Die übrigen Säuren wirken wenig oder nicht auf metallisches

Silber. Aetzende Alkalien wirken in der Glühhitze nicht auf schmelzendes Silber. (*Faraday* gab an, dafs ein *Silberoxydul* existire, welches man durch Aussetzen des wässerigen Silberoxyd-Ammoniaks [S. 584] an die Luft erhalte.) — Man erhält das reine Silberoxyd durch Fällen einer Lösung des salpetersauren Silberoxyds mit reinem wässerigen Kali oder Natron, Baryt- oder Kalk-Wasser, und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags. — Die *Eigenschaften* des Silberoxyds sind: Es ist ein dunkelbraunes, ins Grüne ziehendes Pulver, von 7,258 spec. Gew.; geschmacklos, unlöslich in Wasser; bildet kein Hydrat. (Nach *Fischer* soll es etwas löslich seyn in Wasser und alkalisch reagiren? — *Kastner's* Archiv Bd. 9. S. 354.) — Nicht officinell.

§. 864. Mit Säuren bildet das Silberoxyd die *Silberoxydsalze*. Diese sind farblos oder gelb, theils in Wasser leicht löslich, theils schwer- oder un-löslich. Die löslichen haben einen herben, widerlich metallischen Geschmack, wirken meistens *ätzend* und *giftig*. Ammoniak schlägt anfangs Silberoxyd daraus nieder, in einem Ueberschufs ist dieses aber leicht löslich; fixe Alkalien fällen reines, grünlichbraunes Silberoxyd; Salzsäure und Hydrobromsäure, so wie lösliche Chlor- und Brom-Metalle fällen sie weifs käsig, lösliche Iodmetalle fällen sie gelblichweifs, der Niederschlag wird am Licht schnell dunkel; Salzsäure und lösliche Chlormetalle, so wie lösliche Brom- und Iod-Metalle, sind darum sehr empfindliche Reagentien auf Silberoxyd. Hydrothionsäure und auflösliche Schwefelmetalle fällen sie schwarzbraun; phosphorsaure Alkalien fällen sie gelb, daher sind die löslichen Silberoxydsalze empfindliche Reagentien auf Phosphorsäure; Pyrophosphorsäure, so wie pyrophosphorsaure Alkalien fällen sie weifs; arsenige Säure fällt sie weifs flokkig, arsenigsaure Alkalien gelb (den Unterschied von gelbem arsenigsauren und phosphorsauren Silberoxyd s. S. 306), Arsensäure und arsensaure Alkalien braunroth; kohlensaure Alkalien fällen sie weifs, eben so Blausäure und lösliche Cyanmetalle, so wie lösliche Schwefelcyanmetalle und Kaliumeisencyanür, diese Niederschläge sind aber käsig; chromsaure Alkalien fällen sie purpurroth; Gallustinktur gelbbraun; Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber, so wie viele andere Metalle und desoxydirende Substanzen, als Phosphor, Kohle, Zinnoxydulsalze, Ameisensäure, Pflanzenextracte, Aether, ätherische Oele, letztere unter Lichteinflufs, fällen sie metallisch. In der Hitze werden sie alle zerstört unter Reduction des Silbers.

*Silberhyperoxyd* bildet sich beim Zerlegen des salpetersauren Silberoxyds durch die Voltaische Säule. Es setzt sich am + Pol in eisenschwarzen Nadeln an, die den Sauerstoff sehr leicht fahren lassen. Mit Phosphor oder Schwefel gemengt und geschlagen verpufft es lebhaft; in mehreren Säuren löst es sich unter Sauerstoffgasentwickelung auf. — Nicht officinell.

## *Silber und Stickstoff.*

### *Salpetersaures Silberoxyd (Argentum nitricum).*

Formel: $AgO,\ N_2O_5$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Silberoxyd | = | 1451,61 |
| 1 At. Salpetersäure | = | 677,04 |
| 1 At. salpetersaures Silberoxyd | = | 2128,65 |

*Synonyme.* Silbersalpeter (Nitras argenticus, Nitrum Argenti), im geschmolzenen Zustande *Höllenstein* (Nitras argenticus fusus, *Lapis infernalis, Causticum lunare*).

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd war schon *Geber* im 8ten Jahrhundert bekannt. Den Höllenstein erwähnte *Angelus Sala* im 16ten Jahrhundert.

§. 865. Die Salpetersäure greift das metallische Silber schon in der Kälte unter Entwickelung von rothen Dämpfen rasch an, oxydirt es, und bildet salpetersaures Silberoxyd (S. 580). Man erhält dasselbe leicht, wenn zu mäfsig verdünnter Salpetersäure feinzertheiltes (laminirtes oder gefälltes) Silber in kleinen Portionen zugesetzt wird, bis bei zuletzt anzuwendender Kochhitze sich nichts mehr auflöst. — Hat man kein reines Silber, so kann dasselbe, behufs des Höllensteins, aufser den S. 578 angegebenen Methoden, noch kürzer gereinigt werden. Man dampft die kupferhaltige Auflösung zur Trockne ab und schmilzt die trockne Salzmasse in einem eisernen Geschirr, Löffel u. s. w., so lange gelinde, bis sie nicht mehr schäumt und rothe Dämpfe entwickelt, sondern ruhig wie Oel fliefst, ein braunschwarzes, nicht grünliches, Ansehen hat, und sich anfängt ein Silberhäutchen zu bilden. Auch darf eine Probe, in Wasser gelöst und filtrirt, nicht von Ammoniak blau gefärbt werden. Die ausgegossene Masse wird in Wasser gelöst und filtrit. Oder man zerlegt, je nachdem das Silber kupferhaltig ist; ¼ u. s. w. der unreinen verdünnten Silbersolution mit *reinem* wässerigen Aetzkali oder Natron, und trägt von dem wohl ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag zu der übrigen Solution so lange hinzu, bis sie nach kurzem Digeriren und Schütteln wasserklar erscheint, und eine Probe des Filtrats von überschüssigem Ammoniak nicht mehr blau gefärbt wird, worauf man filtrirt. — Die Filtra werden mit reinem Wasser wohl gewaschen, alles Flüssige gesammelt und dem ersten Filtrat zugesetzt. Der Rückhalt von Silber auf dem Filter wird gewonnen, wenn es mit Salzsäure digerirt wird; auch versetzt man alles Abwaschwasser u. s. w., welches nicht verdampft wird, mit Salzsäure oder Kochsalz, und sammelt das Hornsilber, welches bei hinreichender Menge auf die S. 579 angegebene Art reducirt wird. — Die gesättigte und filtrirte Auflösung wird zum Krystallisationspunkt verdampft, wo das Salz beim Erkalten in Krystallen anschiefst. Durch wiederholte Krystallisation läfst sich auch eine kupferhaltige Silbersolution einigermafsen reinigen, indem das Silbersalz leichter krystallisirt als das Kupfersalz. — Dampft man die reine Salzlösung zur Trockne ab, schmilzt die Masse in *gelinder* Hitze in einem porcellanenen, silbernen oder blanken eisernen Gefäfs, bis sie nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliefst, und giefst sie dann in die (S. 186 beschriebene) erwärmte und mit *wenig* Fett bestrichene Form zum Höllenstein, so erhält man das *geschmolzene salpetersaure Silberoxyd (Höllenstein).* Es ist gut, vor dem Aus-

giefsen einige Tropfen concentrirte reine Salpetersäure zuzusetzen, um das gebildete salpetrigsaure Silberoxyd zu zerstören. Hiebei hat man sich in Acht zu nehmen, dafs keine verbrennliche Körper, glühende Kohlen u. s. w., in die fliefsende Masse kommen, sonst entsteht Verpuffung, und dafs das Schmelzen nicht zu lange und bei zu starker Hitze fortgesetzt werde, sonst wird das salpetersaure Silberoxyd zerlegt und Silber reducirt. Das Salz, so wie der Höllenstein, müssen vor dem Licht verwahrt werden. — Man erhält sehr dünne Stangen von Höllenstein, wenn man durch eine, jedoch nicht unter 1''' im Lichten haltende Glasröhre Oel zieht, dann sie in die fliefsende Masse von Silbersalpeter taucht und davon hineinzieht; nach dem Erkalten stöfst man das Stängelchen heraus. — *Pelletan* überzieht Silberdraht mit Höllenstein, indem er die Spitze in concentrirte Salpetersäure taucht; nach dem Herausziehen bildet sich bald Silbersalpeter, der durch vorsichtiges Erwärmen über Kohlen oder in der Nähe eines Kerzenlichts geschmolzen wird.

*Erklärung.* Die Salpetersäure bildet auf Kosten eines Theils ihres Sauerstoffs Silberoxyd (S. 224). Durch Schmelzen entfernt man das anhängende Wasser und die etwa überschüssig vorhandene Säure. Ist das Silber kupferhaltig und man schmilzt das unreine wasserleere Salz, so wird ein Theil zerlegt und zwar anfangs vorzugsweise das Kupfersalz, das sich später ausscheidende Silberoxyd verbindet sich aber immer wieder mit der Säure, so lange noch salpetersaures Kupferoxyd vorhanden ist, und scheidet das Kupferoxyd aus. Eisen wirkt auf das trockene schmelzende Salz nicht zerlegend ein; daher man es ohne Gefahr der Verunreinigung in reinen eisernen Geschirren schmelzen kann. In Verbindung mit Wasser scheidet aber Eisen Silber aus, deshalb die wässerige Lösung nicht darin behandelt werden darf. (In der Kälte wirkt jedoch Eisen [oder Stahl] auf eine mäfsig concentrirte, freie Säure haltende, Silbersolution nicht ein; sie macht dasselbe aber — elektrisch, so dafs es jetzt auch *Kupfersolution nicht mehr fällt.* — Vergl. *Wetzlar* in *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 20. S. 88 und 129, Bd. 26. S. 206, und Magaz. f. Pharm. Bd. 20. S. 322 und Bd. 29. S. 26.) — Kommt eine neutrale kupferhaltige Silbersolution mit Silberoxyd in Berührung, so zerlegt dieses das salpetersaure Kupferoxyd, verbindet sich mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyd, und scheidet Kupferoxyd aus. Es findet also gerade das Gegentheil Statt, was bei Anwendung von metallischem Kupfer in Berührung mit Silbersolution erfolgt. Dort ist die gröfsere Affinität des Kupfers zum Sauerstoff die Ursache der Zerlegung des Silbersalzes, hier die gröfsere Affinität des Silber*oxyds* zur Salpetersäure.

§. 566. Die *Eigenschaften* des salpetersauren Silberoxyds sind: Es krystallisirt in wasserhellen geraden rhombischen und sechsseitigen wasserfreien Tafeln; schmeckt äufserst widerlich, bitter, metallisch; wirkt *ätzend, giftig* (Gegengift: Kochsalz?). Ist luftbeständig. Schmilzt leicht in der Hitze zu einer weissen strahlig-krystallinischen Masse (*Höllenstein*). — Am Licht wird das salpetersaure Silberoxyd schnell schwarz, färbt die Haut und andere organische Substanzen ebenfalls unter Einflufs des Lichts dauerhaft schwarz. Wird in der Hitze zerlegt; es bleibt metallisches Silber. Verpufft, mit verbrennlichen Körpern erhitzt, wie alle salpetersauren Salze (S. 224). Viele organische Substanzen wirken zerlegend und reducirend auf dasselbe; s. u. (vergl. auch Silberoxydsalze S. 581). — In 2 Theilen (nach *Berzelius* in gleichen Theilen) kaltem Wasser ist es löslich. Weingeist löst es auch. Setzt die heifse concentrirte Auflösung durchsichtige schwerlösliche lange Nadeln ab, so bestehen diese aus salpetrigsaurem Silberoxyd.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Diese erhellt aus den bisher beschriebenen Eigenschaften. Der Höllenstein mufs eigentlich weifs seyn, und im Bruch ein vom Mittelpunkte aus sternförmig strahliges Gefüge haben. Gewöhnlich ist er aber grau, oder gar schwarz, welches zum Theil von zu langem Schmelzen und dadurch bewirktem Ausscheiden von Silberoxyd herrührt, öfter aber einen Gehalt an Kupferoxyd anzeigt. Man erkennt dieses, wenn derselbe mit Aetzammoniak eine blaue Flüssigkeit bildet. Er mufs luftbeständig seyn, wird er an der Luft feucht, so enthält er freie Säure oder salpetersaures Kupferoxyd. Im letztern Fall wird er mit der Zeit grün. In Wasser mufs er leicht und vollständig löslich seyn, bleibt ein unlöslicher Rückstand, so ist er unrein oder verfälscht. Die wässerige Lösung mit Salzsäure gefällt, mufs sich, von dem Niederschlag abfiltrirt, vollständig verflüchtigen. Bleibt ein salziger Rückstand, so ist der Höllenstein verfälscht. In diesem Fall fehlt ihm auch das angeführte sternförmig strahlige Gefüge. Beim Glühen darf nur ein reines Silberkorn zurückbleiben.

*Anwendung.* Der Silbersalpeter wird in neuern Zeiten als innerliches Arzneimittel vorgeschlagen. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch alle salzsaure oder Chlorverbindungen, die überall im thierischen Körper vorhanden sind, möchte seine Wirkung immer sehr unsicher seyn. In jedem Fall erfordert die innerliche Anwendung desselben die gröfste Vorsicht. (Nach den Erfahrungen von *Casaseca* [Magaz. f. Pharm. Bd. 15. S. 237] wird die wässerige Lösung des salpetersauren Silberoxyds durch vegetabilische Auszüge, Theeaufgufs, Süfsholz, Zucker, Gummi, alle Pflanzenextracte u. s. w., selbst bei Ausschlufs des Lichts mehr oder minder schnell zerlegt und *metallisches Silber* ausgeschieden. Die Wirkung des *Sementinischen* Mittels [Silbersolution mit Pflanzenextracten] sucht *derselbe* in dem ausgeschiedenen feinzertheilten Silber.) — Aeufserlich bedient man sich des Höllensteins als eines vorzüglichen Aetzmittels. — Ist ferner, wie schon mehrmals erwähnt, ein sehr empfindliches Reagens auf Hydriodsäure, Hydrobromsäure, Salzsäure und Blausäure; auch auf Phosphorsäure, arsenige und Arsensäure. — Dient auch, um Haare schwarz zu färben. (Ueber Anwendung des Silbersalzes als unauslöschliche Schwärze zum Zeichnen der Leinwand s. Mag. f. Pharm. Bd. 13. S. 89.)

*Silberoxyd* und *Ammoniak* vereinigen sich leicht; es entstehen aus beiden Substanzen leicht zersetzbare, zum Theil gefährlich verpuffende Verbindungen. — Dahin gehört das *Berthollet'sche Knallsilber*, welches man erhält, wenn reines Silberoxyd mit überschüssigem concentrirten wässerigen Ammoniak 12—24 Stunden kalt in Berührung gelassen wird. Es erzeugt sich ein schwarzes Pulver, welches an der Luft, durch freiwilliges Verdampfen, getrocknet wird. Dieses verpufft durch die geringste Veranlassung, schon durch blofse Berührung mit Eisen u. s. w., unter der heftigsten Explosion. Nur mit Mengen von 1—2 Gran sind unter grofser Vorsicht Versuche anzustellen. Auch aus der von dem Pulver abgegossenen Flüssigkeit erhält man, beim freiwilligen Verdampfen derselben, eine krystallisirte, sehr heftig explodirende Verbindung. (Man erhält ferner eine sehr heftig knallende Verbindung, wenn Silbersalz mit Salzsäure gefällt, das erhaltene wohl ausgewaschene, noch feuchte Chlorsilber in starkem Aetzammoniak gelöst und nach und nach *reines* trockenes Aetzkali zugesetzt wird; unter Aufbrausen wird die Flüssigkeit braun, zuletzt schwarz; entsteht bei Zusatz von Kali kein Brausen mehr, so reinigt man das erhaltene schwarze Pulver durch vollkommenes Auswaschen und trocknet es *sehr vorsichtig* an der Luft.) — Nicht officinell.

*Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak*, $AgO, N_2O_5 + 2N_2H_6$, erhält man, wenn eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange mit Aetzammoniak versetzt wird, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist. Eine wasserhelle ätzende Flüssigkeit, die beim Verdampfen krystallisirt, und nach *Mitscherlich d. J.* aus 1 At. Salpetersäure,

1 At. Silberoxyd und 2 At. Ammoniak besteht. — Die Lösung (welche kein freies Ammoniak enthalten darf) dient als Reagens auf arsenige Säure (S. 306. — Vergl. auch Mag. für Pharm. Bd. 18. S. 162). — Dient ferner zur Bestimmung der Hydrothionsäure bei Mineralwässern u. s. w.

## *Silber und Chlor.*

Formel: $AgCl_2$.

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Silber | = | 1351,61 |
| 2 At. Chlor | = | 442,65 |
| 1 At. Chlorsilber | = | 1794,26 |

*Chlorsilber* findet sich natürlich als *Hornsilber*. — Bildet sich jederzeit, wenn Chlor und Silber, Silberoxyd oder ein Silberoxydsalz zusammenkommen; ferner wenn Salzsäure oder ein lösliches Chlormetall mit Silberoxyd oder einem Silberoxydsalze in Berührung kommt. — Das natürliche ist grau, grün oder braun, findet sich in regelmäfsigen Octaedern krystallisirt, von 5,55 spec. Gew.; das künstlich auf nassem Wege erhaltene erscheint in weifsen käsigen Flocken; ist geschmacklos, unlöslich in Wasser; leicht schmelzbar, wird dabei hornartig durchscheinend. — Am Lichte wird es schnell dunkel, erst violett, dann fast schwarz. Auch durch Einwirkung löslicher Chloride, Eisenchlorid, Kupferchlorid u. s. w., entsteht schwarzes Chlorsilber; *Wetzlar*. (Schwärzung des kupferhaltigen Silbers durch Salmiaklösung.) Ueber die Natur dieses schwarzen Chlorsilbers herrschen verschiedene Meinungen; früher glaubte man, das weifse Chlorsilber werde hiebei partiell reducirt und Silber frei; spätere Beobachtungen widerlegten dieses; denn Salpetersäure wirkt nicht verändernd darauf. *Wetzlar* hält es für ein *Subchlorid*, weil Chlor frei werde (*Schweigger's* Journ. Bd 52. S. 466). Nach *Cavalier* ist es mit dem weifsen Chlorsilber ganz gleich zusammengesetzt, und man erhält sogar schwarzes Chlorsilber, wenn man überschüssiges Chlor in dessen Auflösung in Ammoniak leitet. (Mag. für Pharm. Bd. 34. S. 133.) — Mehrere Metalle zerlegen das Chlorsilber in Berührung mit Wasser. In der Hitze zerlegen es die fixen Alkalien (S. 579). — *Wässeriges Ammoniak, selbst verdünntes, löst es auf.* Sonst ist es in verdünnten wässerigen Säuren und Alkalien unauflöslich; concentrirte Salzsäure löst es aber auf, beim Verdampfen schiefst es in Octaedern daraus an, die Auflösung wird auch durch Verdünnung mit Wasser zerlegt. Auch in concentrirter siedender *Kochsalzlösung* ist es ziemlich auflöslich; beim Erkalten schiefst eine Doppelverbindung von Chlornatrium und Chlorsilber in, dem Kochsalz ähnlichen, Krystallen an; *Wetzlar*. Kochsalz löst selbst metallisches Silber auf und bildet jenes Doppelsalz. — Nicht officinell. (*Wright* beobachtete sehr schädliche Wirkungen bei Einreibungen dieses Mittels mit Fett.) Dient zur Darstellung von reinem Silber (S. 579); auch kann man damit Messing u. s. w. kalt versilbern. Man mengt 3 Theile reine Pottasche, 1 Theil Chlorsilber, 1 Theil Kreide und 1 Theil Kochsalz aufs innigste, polirt die Fläche (z. B. Thermometer-Scale) mit Trippel, feuchtet sie mit etwas Salzwasser an und reibt ein wenig von dem Pulver mit den Fingern darauf ein, bis sie versilbert ist; dann wird sie mit einem zarten Lappen abgerieben.

Das *Chlorsilber-Ammoniak*, welches man auf die oben angeführte Art durch Auflösen des Chlorsilbers in Ammoniak erhält, krystallisirt aus seiner Lösung beim freiwilligen Verdunsten in ansehnlichen wasserhellen Rhomboedern, die sich am Lichte schwärzen und schon durch Wasser zerlegt werden. Auch trockenes Chlorsilber absorbirt in der Kälte viel Ammoniak, 17,91 pCt. *H. Rose*. — Dieses trockne Salz dient zur Darstellung des tropfbarflüssigen Ammoniaks (S. 226).

## *Silber und Brom.*

*Bromsilber*, $AgBr_2$, bildet sich auf ähnliche Art wie Chlorsilber, durch Fällung eines Silberoxydsalzes mit einem löslichen Brommetall. Ein weisser käseartiger Niederschlag, der beim Trocknen schwach gelblich ist; schwärzt sich am Lichte. Leicht schmelzbar, beim Erkalten zu einer gelblichen hornartigen Masse erstarrend. Geschmacklos, unlöslich in Wasser, Salpetersäure und kalter Schwefelsäure, aber auflöslich in concentrirter Hydrobrom- und Salz-Säure; krystallisirt aus ersterer Auflösung in kleinen Octaedern; auch auflöslich in *concentrirtem* wässerigen Ammoniak, aber unauflöslich in *ziemlich verdünntem*, welches Chlorsilber noch leicht aufnimmt. — Nicht officinell.

## *Silber und Iod.*

*Iodsilber*, $AgI_2$, findet sich nach *Vauquelin* natürlich. — Beide Körper verbinden sich beim Erhitzen; es entsteht ferner Iodsilber beim Niederschlagen eines Silberoxydsalzes mit Hydriodsäure und löslichen Iodmetallen. — Ein gelblichweifser, käsiger Niederschlag, von 5,611 spec. Gew., der sich am Lichte schnell bräunt; in der Rothglühhitze schmelzbar. Unauflöslich in Wasser und *wässerigem Ammoniak* (nach *Martini* erfordert 1 Theil Iodsilber 2500 Theile Aetzammoniak von 0,96 spec. Gewicht zur Auflösung, — *Schweigger's* Journal n. R. Bd. 26. S. 155); letztere Eigenschaft unterscheidet es vom Chlor- und Brom-Silber. — Nicht officinell.

## *Silber und Schwefel.*

*Schwefelsilber*, $AgS$, findet sich natürlich als Glanzerz. — Beide Substanzen vereinigen sich leicht durch Schmelzen. Es bildet sich ferner Schwefelsilber durch Niederschlagen eines Silberoxydsalzes mit Hydrothionsäure; ferner wenn Silber mit Luft und Hydrothionsäure in Berührung kommt. — Das natürliche findet sich in Würfeln und Octaedern krystallisirt, von 7,0 spec. Gew.; das künstliche ist eine schwärzlich bleigraue Masse, oder ein braunschwarzes Pulver und brauner Ueberzug. — Nicht officinell.

*Schwefelsaures Silberoxyd*, $AgO, SO_3$ (*Argentum sulphuricum, Sulphas argenticus*), wird erhalten durch Auflösen des Metalls in kochender concentrirter Schwefelsäure (S. 581), oder durch Auflösen des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure. Läfst sich auch mittelst doppelter Wahlverwandtschaft, durch Fällen einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer concentrirten Lösung des schwefelsauren Natrons erhalten. Das Salz wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen. — Die *Eigenschaften* desselben sind: Es krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln, oder erscheint als ein weifses krystallinisches Pulver. — Am Lichte wird es schwarz. — Ist in 88 Theilen heifsem Wasser löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisirt der gröfste Theil des Salzes heraus. — Nicht officinell. Dient aber als Reagens auf Salzsäure in einer schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit.

## *Silber und Phosphor.*

Silber verbindet sich beim Schmelzen leicht mit Phosphor zu *Phosphorsilber*; wird auch nach *Landgrebe* durch Niederschlagen eines Silberoxydsalzes mit Phosphorwasserstoff erhalten. — Eine weifse, weiche, spröde, krystallinische (auf nassem Wege erhalten, grau abfärbende, durch Druck Metallglanz annehmende) Masse. — *Phosphorsaures Silberoxyd*, $P_2O_5$, $3AgO$, bildet sich beim Niederschlagen eines Silberoxydsalzes mit einem phosphorsauren Alkali. *Gelbes*, in Wasser unlösliches Pulver, von 7,321 spec. Gewicht; ist in Phosphorsäure auflöslich; beim Verdampfen

krystallisirt daraus theils basisches gelbes, theils *saures* (?) *Salz* in kleinen weifsen Krystallen. Unauflöslich in Essigsäure (vergl. S. 306). — *Pyrophosphorsaures Silberoxyd*, $pP_2O_5$, $2AgO$, erhält man durch Niederschlagen eines Silberoxydsalzes mit Pyrophosphorsäure (S. 581) oder einem pyrophosphorsauren Salze (pyrophosphorsaurem Natron [S. 394] u. s. w.). — *Weifses*, ebenfalls in Wasser unlösliches Pulver, von 5,306 spec. Gewicht; viel leichter schmelzbar als das gelbe basische Salz. Beim Erhitzen wird es vorübergehend braun, wie das gelbe; am Lichte wird es nur röthlich (das basische gelbe aber schwarz). — Silbertiegel werden durch schmelzende Phosphorsäure angegriffen; *Bucholz*. — *Metaphosphorsaures Silberoxyd*, $mP_2O_5$, $AgO$, weifser käsiger Niederschlag.

## *Silber und Arsen.*

*Silber* und *Arsen* findet sich (mit Schwefel u. s. w.) als *Schwarzgiltigerz* und *lichtes Rothgiltigerz* (Bd. 2). — Arsenigsaure Alkalien fällen die Silberoxydsalze gelb (S. 306 und 581); das Produkt ist *arsenigsaures Silberoxyd*, welches sowohl in Essigsäure als wässerigem Ammoniak auflöslich, aber in Wasser unlöslich ist. — Arsensäure oder arsensaure Alkalien bilden mit Silbersolution *arsensaures Silberoxyd* als einen braunrothen Niederschlag (S. 308 und 581).

## *Silber und Kohlenstoff.*

*Kohlensaures Silberoxyd*, $AgO$, $CO_2$, bildet sich beim Fällen eines Silberoxydsalzes mit kohlensauren (besonders doppelt-kohlensauren) Alkalien als ein gelber Niederschlag, der am Licht schnell dunkel wird und aus gleichen Atomen Kohlensäure und Silberoxyd besteht. — Nicht officinell. Kann zur Darstellung anderer Silberoxydsalze angewendet werden.

Ueber *boraxsaures Silberoxyd* s. *H. Rose* in Poggendorffs Annalen Bd. XIX. S. 153.

## *Silber und Chrom.*

*Saures chromsaures Kali* fällt salpetersaures Silberoxyd als ein purpurrothes oder karminrothes krystallinisches Pulver, das schwerlöslich in Wasser und Säuren ist, *saures chromsaures Silberoxyd* (S. 445). $2CrO_3$, $AgO$. *Neutrales chromsaures Kali* gibt mit neutralen Silbersalzen neutrales chromsaures Silberoxyd von dunkelgrüner oder braunrother Farbe.

*Silber* und *Antimon* kommen natürlich verbunden vor als *Antimonsilber*; krystallisirt in rectangulären, sechsseitigen u. s. w. Säulen, von 9,8 spec. Gew.; ist silberweifs; öfter ist es arsenhaltig (*Arsensilber*). — Eine Verbindung von Antimon, Silber und Schwefel ist das *dunkle Rothgiltigerz*, welches zum Theil in rothen, durchscheinenden Rhomboedern und deren Abänderungen krystallisirt vorkommt.

*Silber* und *Eisen* schmelzen zwar leicht zusammen, verbinden sich aber nicht chemisch; in dem Gemenge erkennt man noch beide Metalle. Es rostet leichter als Eisen. *Stahl* nimmt aber eine geringe Menge Silber chemisch auf, $1/_{500}$ Silber gibt dem Stahl vorzügliche Härte und Elasticität. — *Kaliumeisencyanür* schlägt die Silbersolution weifs nieder, *Cyan-Eisensilber*.

*Silber* und *Kupfer* lassen sich leicht durch Schmelzen vereinigen. Das Gemische ist härter und klingender als reines Silber. — Der Silbergehalt wird durch die Löthigkeit ausgedrückt. 16löthiges Silber ist rein, 15-löthiges enthält 1, 14löthiges 2 Loth Kupfer in 16 Loth u. s. w. — Wird zu Münzen, Geräthschaften u. s. w. verwendet. (Prüfung auf seinen Gehalt.)

Mit *Quecksilber* verquickt sich das *Silber* sehr leicht. Die Natur liefert uns dieses *Amalgam* zuweilen in Octaedern u. s. w. krystallisirt (Bd. 2). — Eine Verbindung von Cyanquecksilber und salpetersaurem Silberoxyd erhält man nach *Wöhler*, wenn die gesättigten Lösungen beider Salze vermischt werden. Es bilden sich nach einiger Zeit kleine weifse Krystalle, welche das Zwillingssalz darstellen.

## XVII. Gold (*Aurum*). Symb. Au.

Atomgew. = 1243,01.

*Synonyme.* König, Sonne der Metalle (Sol).

Das Gold ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. — Es findet sich fast blos gediegen, in bedeutender Menge. Ist oft mehreren Metallen, wie Silber, Kupfer und Blei, beigemischt.

§. 867. Das gediegene Gold wird blos durch Pochen, Schlämmen u. s. w. von der Bergart befreit, und mit flufsbefördernden Mitteln, Borax u. s. w., geschmolzen. Oder es wird mit Blei eingeschmolzen, oder mit Quecksilber amalgamirt, und auf die beim Silber (S. 578) angegebene Art davon befreit.

Die Reinigung des Goldes vom Silber geschieht entweder *auf trockenem Wege*, indem die Legirung mit Schwefel oder Schwefelantimon geschmolzen wird. Im ersten Fall entsteht Schwefelsilber und Gold wird frei; im zweiten verbindet sich Silber mit Schwefel, und Gold mit Antimon, welches letztere durch Glühen an der Luft verjagt wird. — Oder *auf nassem Wege (Scheidung durch die Quart)*. Es wird dem silberhaltigen Gold noch so viel Silber zugesetzt, dafs in dem Gemische 3 Theile Silber gegen 1 Theil Gold vorhanden sind, dann wird es laminirt und erst mit schwacher, aber reiner Salpetersäure, dann mit stärkerer erhitzt, bis alles Silber aufgelöst ist, das Gold bleibt rein zurück. Oder man erhitzt das legirte Gold mit Königswasser, bis alles Metall verschwunden ist, das Gold löst sich auf und das Silber verwandelt sich in Chlorsilber. Die von dem Chlorsilber getrennte, möglichst neutrale, salpetersäurefreie Auflösung wird mit Eisenvitriol gefällt. Auch das Kupfer wird in beiden Fällen auf diese Weise vom Golde getrennt, wenn dieses zugleich kupferhaltig war. Kupferhaltiges Gold läfst sich auch nach *Döbereiner* mit Kleesäure reinigen. Versetzt man nämlich die salzsaure Goldauflösung mit Kleesäure und erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und Gold fällt metallisch nieder.

*Erklärung.* Das Behandeln des goldhaltigen Erzes mit Blei oder Quecksilber ist wie bei Silber (S. 579). — Schwefel verbindet sich beim Schmelzen mit Silber, aber nicht mit Gold, durch Schwefelantimon geschieht die Trennung leichter vollständig, und das Antimon läfst sich unter Luftzutritt leicht verflüchtigen (S. 454). — Salpetersäure löst Silber (und Kupfer) leicht auf, greift aber Gold nicht an, daher bleibt dieses bei der Behandlung mit Scheidewasser zurück. Wird aber ein anderes Verhältnifs von Silber und Gold genommen als 3 : 1, so erfolgt die Trennung nicht vollständig. — Königswasser (S. 244) löst vermöge seines Chlorgehaltes Gold leicht auf (s. u.), und Silber mufs dabei in Chlorsilber umgewandelt werden (S. 585). Bei Gegenwart von Chlor gehen Eisenoxydulsalze in Oxydsalze über, indem ersteres Metall entzieht, dasselbe geschieht

beim Zusammenbringen von vielen Chloriden. 1 At. Goldchlorid $Au_2Cl_6$ und 6 At. Eisenoxydul (in dem Oxydulsalz) geben 2 At. Eisenoxyd, 1 At. Eisenchlorid und 2 At. metallisches Gold. $Au_2Cl_6 + 6FeO = 2Fe_2O_3$, $Fe_2Cl_6 + Au_2$. Bei Zusatz von Kleesäure wird Wasser zerlegt; der Sauerstoff von 3 At. Wasser verbindet sich mit 3 At. Kleesäure zu 6 At. Kohleusäure, der Wasserstoff mit dem Chlor des Goldchlorids zu 3 At. Salzsäure, das Gold scheidet sich ab. $Au_2Cl_6 + 3C_2O_3 + 3H_2O = 6CO_2 + 3Cl_2H_2 + Au_2$.

§. 868. Die *Eigenschaften* des Goldes sind: Es hat eine hochgelbe Farbe und starken Glanz; krystallisirt in Rautendodecaedern, Octaedern, Würfeln und deren Abänderungen. (Ueber die Krystallformen des Goldes vergl. *G. Rose* in *Poggendorffs* Annalen Bd. XXIII. S. 196 ff.) — Durch Niederschlagen aus seiner Auflösung in Eisenvitriol erhält man es als ein braunes, mattes Pulver, welches durch Druck Metallglanz annimmt. Es ist weicher als Silber, nicht sonderlich elastisch und klingend, aber das dehnbarste Metall; läfst sich zu den allerdünnsten Blättchen schlagen, die mit grüner Farbe durchscheinend sind (ein Gran liefert eine Platte von 57 Quadratzoll), läfst sich in die feinsten Fäden ziehen (ein Gran läfst sich zu einem 500 Fufs langen Draht ziehen). Das specifische Gewicht ist 19,2 bis 19,4. Schmilzt in der Weifsglühhitze, wobei es eine meergrüne Farbe annimmt, und ist kaum im Focus des stärksten Brennspiegels etwas flüchtig.

*Prüfung auf seine Reinheit.* Es darf durch keine Säure angegriffen werden; Königswasser mufs es aber vollständig auflösen, bleibt ein Rückstand, so ist es nicht rein. Die Auflösung mufs mit Ammoniak einen bräunlichgelben Niederschlag (Knallgold) geben und darf durch überschüssiges Ammoniak nicht blau gefärbt werden, auch mufs sie beim Verdampfen und Glühen nur reines metallisches Gold hinterlassen (Prüfung auf dem Probierstein).

*Anwendung.* Man wendet das *gefällte Gold* (*Aurum pulveratum*, s. o.) äufserlich und innerlich an. Als Blattgold dient es zum Vergolden der Pillen (geschicht wie das Versilbern S. 580), wird zu Goldoxyd und Goldsalzen gebraucht. — Die Anwendung des Goldes zu Münzen und allerlei Geräthschaften ist bekannt.

## *Gold und Sauerstoff.*

§. 869. Das Gold hat sehr geringe Affinität zum Sauerstoff. Es bleibt in jeder Temperatur bei Berührung mit Luft oder Sauerstoffgas unverändert. Auch wirken in der Regel weder Sauerstoffsäuren noch Wasserstoffsäuren so wenig wie reine wässerige Alkalien darauf ein. Nach *Buchner* oxydirt sich aber das Gold beim Glühen mit mehreren Alkalien, Erden und Metallen unter Luftzutritt, indem es sich gleichzeitig mit denselben verbindet. — *Berzelius* nimmt zwei Oxydationsstufen des Goldes an. — *Goldoxydul*, $Au_2O$, Oxydum aurosum, wird durch Zerlegung des Goldchlorürs mit wässerigem Kali erhalten. Ein dunkelgraues, beim Niederschlagen grünes Pulver, welches sich bald in metallisches Gold und in Goldoxyd zersetzt. — *Goldsuboxyd* wird als ein purpurfarbener Staub durch den elektrischen Funken erhalten: Besteht aus 92,5 Gold und 7,5 Sauerstoff (?), bildet mit Zinnoxyd und den Glasflüssen purpurfarbene Verbindungen. (Ist nach *Proust* nur feinzertheiltes Gold, was jetzt auch *Berzelius* annimmt. — Vergl. hiemit Goldpurpur [S. 594] und *Buchner* in dessen Repert. Bd. 29. S. 1 ff. und Mag. f. Pharm. Bd. 26. S. 276.)

*Goldoxyd (Oxydum auricum).* Formel: $Au_2O_3$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Gold | = 2486,03 |
| 3 At. Sauerstoff | = 300,00 |
| 1 At. Goldoxyd | = 2786,03 |

*Synonyme.* Goldsäure (Acidum auricum, Aurum oxydatum).

§. 870. Um das Goldoxyd rein zu erhalten, wird die *völlig neutrale* Goldauflösung (S. 592) mit wenig überschüssiger reiner Magnesia digerirt, das niedergefallene Oxyd gut ausgewaschen, bis Salzsäure dem Abwaschwasser keine gelbe Farbe mehr ertheilt, dann der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure digerirt, ausgewaschen und (bei Ausschlufs des Lichts) an der Luft getrocknet, wo das Goldoxyd mit Wasser als *Hydrat* verbunden bleibt. Oder man versetzt die neutrale Goldauflösung mit überschüssigem Aetzkali, erwärmt, löst den erhaltenen Niederschlag in concentrirter Salpetersäure auf, verdünnt mit Wasser und wäscht den Niederschlag aus. Nach *Wagner* wird 1 Theil *reines* säurefreies Goldchlorid in 12 Theilen Wasser gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 2 Theilen Wasser vermischt, die rubinrothe Flüssigkeit bis auf 60° R. so lange erwärmt, bis sich nichts mehr niederschlägt. Der wohlgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in *reiner* Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht aufgelöst, und die Auflösung mit destillirtem Wasser verdünnt, wo ebenfalls reines Goldoxyd niederfällt. — Auch kann man die Goldauflösung nur mit so viel wässerigem Aetzkali versetzen, dafs die Säure kaum mit Kali gesättigt wird. Der erst später erscheinende Niederschlag wird dann mit kochendem Wasser, hierauf mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und an der Luft getrocknet.

*Erklärung.* Alkalien zerlegen Goldchlorid nur langsam in der Kälte, schneller in der Wärme; wird nicht hinreichend Alkali zugesetzt, so enthält der Niederschlag noch Chlorgold, ist Alkali überschüssig vorhanden, so bleibt etwas mit dem Goldoxyd in Verbindung. Daher man es auf die angeführte Art reinigen mufs. Concentrirte Salpetersäure löst Goldoxyd auf, Wasser zerlegt die Verbindung und das Alkali bleibt in der Lösung.

§. 871. Die *Eigenschaften* des *Goldoxydhydrats* sind: Es ist ein kastanienbraunes Pulver, verliert schon bei 80° R. sein Wasser und wird bräunlichschwarz. — Ist sehr leicht zersetzbar. Durch Licht und Wärme wird es reducirt.

*Prüfung.* Das Goldoxyd mufs sich in Salzsäure vollkommen auflösen, und beim Erhitzen vollkommen reduciren. Säuren dürfen von dem reducirten Metall nichts auflösen.

*Anwendung.* Das Goldoxyd wird in neuern Zeiten als Arzneimittel in Pulverform, mit Stärkmehl u. s. w. vermengt, innerlich verordnet.

§. 872. Mit Säuren bildet das Goldoxyd die *Goldoxydsalze.* Die Affinität desselben zu den meisten Säuren ist geringe. Es löst sich nur leicht in Salzsäure (und Hydrobromsäure) auf (Hydriodsäure bildet damit, unter Abscheidung von Iod, schwerlösliches Goldiodür), mit den übrigen (besonders Sauerstoff-) Säuren geht es nur, zum Theil schwierig, Verbindungen ein, die sehr leicht zersetzbar sind, und kaum salzartige Produkte darstellen (siehe oben die Verbindung der Salpetersäure mit Goldoxyd). — Die *Goldoxydsalze* sind gelb, zum Theil ins Rothe; schmek-

ken widerlich herb metallisch und wirken giftig. Hydrothionsäure fällt sie dunkelbraun, Alkalien fällen sie zum Theil erst beim Erwärmen gelb oder braun. Mehrere Metallsalze und organische Substanzen, so wie die meisten Metalle zerlegen sie und scheiden zum Theil Gold ab (s. Goldchlorid S. 592). In der Hitze werden sie auch zerlegt und hinterlassen reines Gold.

Das Goldoxyd hat zum Theil beträchtliche Affinität gegen Salzbasen, gegen welche es die Rolle einer Säure spielt, und so *goldsaure Salze* darstellt, die zum Theil mit gelber Farbe löslich sind.

## *Gold und Stickstoff.*

### *Goldsaures Ammoniak (Auras ammonicus).*

*Synonyme.* Goldoxyd-Ammoniak, Knallgold, Goldammoniür (Aurum ammoniatum, Aurum fulminans, Ammoniuretum Auri).

Das Knallgold war schon *Basilius Valentinus* im 15ten Jahrhundert bekannt. — Wird jetzt auch als Arzneimittel angewendet.

§. 873. Man erhält das Knallgold, wenn Goldauflösung (S. 592) mit Ammoniak, oder enthält die Goldauflösung Salmiak, mit Kali gefällt wird. Die Goldauflösung mufs möglichst neutral seyn, sie wird mit 10 — 12 Theilen Wasser verdünnt, und das verdünnte reine wässerige Ammoniak (Salmiakgeist) vorsichtig zugesetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Man setzt etwas mehr zu, als zur Fällung nöthig ist (doch nicht allzuviel, sonst verschwindet der Niederschlag zum Theil wieder), und digerirt einige Zeit. Eben so verfährt man bei einer salmiakhaltigen Goldauflösung mit Kali. Der Niederschlag wird stark mit heifsem Wasser ausgesüfst, bis das Abwaschwasser nicht mehr durch Silbersolution getrübt wird, dann *vorsichtig* an der Luft getrocknet. Auch durch Digestion von frischgefälltem Goldoxyd mit Aetzammoniak erhält man Knallgold. — Die *Eigenschaften* des Knallgoldes sind: Es ist ein gelbbraunes, ins Purpurrothe ziehendes Pulver (das durch Digestion des Goldoxyds mit Ammoniak erhaltene ist dunkel olivengrün, ins Graue); unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. — Wird nicht hinreichend Ammoniak angewendet und der Niederschlag nicht gehörig ausgewaschen, so hat er eine hellere gelbe Farbe und enthält noch Chlorgold. — Nach *Dumas* besteht dieses im Hundert aus 73,0 Gold, 5 Stickstoff, 6 Ammoniak, 4,5 Chlor und 11,5 Wasser. *Derselbe* sieht es an für eine Verbindung von Goldstickstoff mit Ammoniak, Chlorgold-Ammoniak und Wasser. Durch anhaltendes Behandeln mit heifsem Wasser wird ihm Salmiak entzogen und es bleibt eine Verbindung mit weniger Stickstoff und Chlor. Das durch Digestion von Goldoxyd mit Ammoniak erhaltene besteht nach *demselben* im Hundert aus 76,1 Gold, 9 Stickstoff und 14,9 Wasser; er hält es für wasserhaltiges Goldstickstoff-Ammoniak. (Annales de chimie et de phys. T. 44. p. 167.) — Nach *Meinecke* ist es *hydrazotsaures Goldoxyd*, d. i. eine Verbindung von Goldoxyd mit einer, für sich nicht darstellbaren Wasserstoffsäure des Stickstoffs, welche aus gleichen At. Stickstoff und Wasserstoff besteht (?). Aehnlich ist das *Berthollet'sche* Knallsilber zusammengesetzt (s. *Meinecke's* chemische Mefskunst, 2ter Theil, S. 99). — *Durch die geringste Veranlassung wird es zerlegt.* Durch Druck, Stofs, Reibung, schnelle Erhizzung u. s. w., *unter äufserst heftiger Explosion.* Man hat daher die

gröfste Vorsicht beim Trocknen und Aufbewahren desselben nöthig. Sollte nur, lose in Papier eingewickelt, an einem sichern Orte aufbewahrt werden. — Das gelbe Chlorgold haltende Produkt verpufft weniger leicht und weniger stark. — Mit verdünnter Salzsäure digerirt, in Verbindung mit Zink oder Eisen, wird es ebenfalls zerlegt und das Gold reducirt.

Seine *Reinheit* ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften. Es mufs beim Explodiren, unter Entwickelung von Stickgas, Ammoniak und Wasser, nur reines Gold hinterlassen. Verdünnte Säuren und verdünnte wässerige fixe Alkalien dürfen ihm nichts entziehen.

*Anwendung.* Wird wie das Goldoxyd, mit Amylum vermengt, zu Einreibungen verordnet. (Beim Mengen mufs sehr vorsichtig verfahren werden. Man mufs sehr wenig auf einmal bearbeiten und nur äufserst leicht reiben. Das *Chlorgold haltende gelbe* möchte aus dem Grunde dem chemisch reinen als Arzneimittel vorzuziehen seyn.)

## *Gold und Chlor.*

### *Goldchlorid (Chloretum auricum).* Formel: $Au_2 Cl_6$.

| | |
|---|---|
| 2 At. Gold | = 2486,03 |
| 6 At. Chlor | = 1327,95 |
| 1 At. Goldchlorid | = 3813,98 |

*Synonyme.* Chlorgold, salzsaures Goldoxyd (Aurum muriaticum).

Dafs das Gold sich in Königswasser auflöse, wufste man schon im 8ten Jahrhundert; die Goldtinkturen wurden bereits im 10ten Jahrhundert als Arzneimittel gegeben; später wurden sie wieder vergessen, und erst in neuern Zeiten führte *Chrestien* das Goldchlorid wieder in die Medicin ein.

**§. 874.** Erhitzt man Goldblättchen in Chlorgas, so bildet sich Chlorgold ohne Feuerentwickelung. — Das saure Goldchlorid erhält man am leichtesten durch Auflösen des Goldes in Königswasser und Krystallisiren der gesättigten Auflösung. Das Gold wird laminirt und zerschnitten, nach und nach in Königswasser (S. 244), aus reiner Salz- und Salpeter-Säure bestehend, getragen, bis sich bei zuletzt angebrachter Kochhitze nichts mehr auflöst. Enthielt das Gold Silber, so scheidet sich dieses als Chlorsilber aus (s. o.), welches man davon trennt. Die dunkelgelbe Auflösung verdampft man fast zur Trockne, um die überschüssige Säure zu verjagen, löst das trockene Salz in wenig Wasser, und verdunstet langsam bis fast zur Syrupsdicke, wo beim Erkalten das Salz krystallisirt, oder verdampft bei gelindester Wärme wieder zur Trockne, und verwahrt das Salz in verschlossenen Gefäfsen. — Das Königswasser enthält Chlor (S. 244), welches grofse Affinität zu Gold hat und sich damit zu Chlorgold verbindet. Stickoxyd entweicht, rothe Dämpfe bildend (S. 218). Die rückständige Salpetersäure wirkt beim Erhitzen fortwährend zerlegend auf die Salzsäure und macht Chlor frei, das sich mit Gold verbindet (s. auch Bildung des Königswassers a. o. a. O.).

**§. 875.** Die *Eigenschaften* des sauren Goldchlorids sind: Es krystallisirt in hellgelben vierseitigen Säulen und abgestumpften Octaedern; schmeckt widerlich scharf metallisch; wirkt ätzend. — Zerfliefst an feuchter Luft, nicht in trockner; ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung ist dunkelgelb. Auch in Weingeist und Aether löslich. Die Lösung farbt die Haut dunkel purpurroth durch Desoxydation. Auch viele andere desoxydirende Substanzen, Phosphor, viele Metalle (s. o.) und Metallsalze (Eisenvitriol, Zinnoxydul-, Quecksilberoxydul-Salze u. s. w.), Kohle (unter Einflufs des Lichts), sehr viele organische Substanzen, vorzüglich Gal-

lustinktur, auch Kleesäure (s. S. 588), Zucker, Gummi u. s. w., fällen metallisches Gold oder rothes Suboxyd (?) aus der Lösung — In der Hitze schmilzt das saure Goldchlorid leicht; es entwickelt Salzsäure und Wasser, und verwandelt sich in *neutrales Goldchlorid*, eine dunkel rubinrothe, krystallinische Masse, welche in Wasser mit rothbrauner Farbe löslich ist. — Bei vermehrter Hitze wird es in *Goldchlorür*, $Au_2\ Cl_2$, umgewandelt; glänzende strohgelbe Masse oder Blättchen, unlöslich in Wasser, zerfällt aber durch längeres Einwirken desselben in Goldchlorid und Gold; in stärkerer Hitze entweicht alles Chlor mit etwas Chlorgold, und metallisches Gold bleibt.

*Prüfung auf die Reinheit des Goldchlorids.* Es mufs sich beim Erhitzen vollständig reduciren, wobei sich nur wenig Salzsäure, Wasser und Chlor mit wenig Chlorgold entwickeln darf, der Rückstand mufs reines metallisches Gold seyn.

*Anwendung.* Wird in neuern Zeiten, wie das Goldoxyd (S. 590), zu Einreibungen, u. s. w. verordnet. Das neutrale gebraucht man zur Bereitung des Goldoxyds (S. 590). — Die Goldauflösung dient ferner als Reagens auf Eisenoxydulsalze, durch welche das Gold reducirt wird, und im feinzertheilten Zustande als ein die Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte *blau*, bei auffallendem Lichte *braun* färbender Niederschlag erscheint (S. 515); ferner auf Zinnoxydulsalze, mit welchen es einen purpurfarbenen oder violetten Niederschlag, *Cassius-Purpur*, bildet (S. 594), und auf Quecksilberoxydulsalze (S. 556). Auch mit vielen organischen Substanzen, Zucker, Gallussäure, Gummi u. s. w., färbt sich die Goldauflösung nach und nach purpurn (s. o.) durch Reduction des Goldoxyds. Das Goldoxyd und der *Cassius'sche* oder Mineralpurpur ertheilen Erden oder Glas, wenn sie damit erhitzt oder geschmolzen werden, eine Purpurfarbe, dienen daher als dauerhafte Malerfarbe, und zur Darstellung rothgefärbter Gläser, künstlicher Edelsteine u. s. w.

Verbindungen des Goldes mit *Brom* und *Iod* sind den analogen Chlorverbindungen zum Theil sehr ähnlich. — Bis jetzt ist keine officinell.

## *Gold und Schwefel.*

Zu *Schwefel* hat *Gold* sehr geringe Affinität und vereinigt sich damit nicht auf trocknem Wege. Durch Zersetzen eines Goldsalzes mit Hydrothionsäure oder einem auflöslichen Schwefelmetall auf nassem Wege erhält man aber einen schwarzen Niederschlag (S. 591), der *Schwefelgold* ist; beim Erhitzen entweicht der Schwefel und Gold bleibt.

*Gold* und *Phosphor* lassen sich auf trockenem wie auf nassem Wege vereinigen zu *Phosphor-Gold*; einer blafsgelben, brüchigen, grauen, metallglänzenden oder schwarzen pulverigen Masse, die beim Erhitzen Phosphor fahren läfst.

Auch mit *Arsen* vereinigt sich *Gold* in der Glühhitze zu *Arsen-Gold*, einem grauen spröden Gemische, das beim anhaltenden Erhitzen das Arsen wieder fahren läfst.

Zu den *Alkalien* hat das Goldoxyd grofse Affinität (S. 591). Es entzieht sie zum Theil starken Säuren. Kochsalz und Digestivsalz, in Wasser gelöst, werden durch Digeriren mit Goldoxyd gelb gefärbt und die Lösungen reagiren alkalisch. Die Lösungen von goldsaurem Kali und Natron sind nur wenig gefärbt. Durch Salzsäure werden sie gelb gefärbt, Salpetersäure schlägt daraus Goldoxyd nieder.

## *Gold und Natrium.*

### *Goldchlorid-Chlornatrium (Chloretum Auri cum Chloreto Natrii).*

Formel: $Na\,Cl_2 + Au_2\,Cl_6 + 4\,aq.$

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Chlornatrium | = | 733,55 |
| 1 At. Goldchlorid | = | 3813,98 |
| 4 At. Wasser | = | 449,92 |
| 1 At. Goldchlorid-Chlornatrium | = | 4997,45 |

*Synonyme.* Salzsaures Goldoxyd-Natron, chlorgoldsaures Natrium-Chlorid, *Gozzy's* (und *Figuier's*) Goldsalz (Aurum muriaticum natronatum, Aurochloras chloro-natricus).

Diese Verbindung wird jetzt als Arzneimittel angewendet.

§. 876. Nach *Gozzy* bereitet man diese Verbindung, indem zu einer 36 Theile Gold haltenden Goldauflösung 60 Th. Kochsalz gesetzt und alles zur Trockne verdampft wird. — Nach *Figuier* erhält man aber ein wirkliches Doppelsalz, aus Goldchlorid und Chlornatrium bestehend, wenn 64 Theile Gold in Königswasser aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, mit 16 Theilen verknistertem Kochsalz versetzt, in Wasser gelöst und langsam abgedampft wird; wo das Salz in Krystallen anschiefst. — Die *Eigenschaften* dieser Verbindung sind: Es krystallisirt in orangegelben, rechtwinkelig vierseitigen Säulen und Tafeln; ist luftbeständig. (Das *Gozzy'sche* Salz zieht Feuchtigkeit an, und ist mehr ein Gemenge von Goldchlorid und Kochsalz, als ein Gemische.)

*Prüfung.* Beim Erhitzen mufs es die angeführte Menge reines Gold hinterlassen, welches mit reinem Chlornatrium vermengt ist.

*Anwendung.* Wie das Goldchlorid.

Eine analoge Verbindung, Kalium-Goldchlorid, stellte *Javal* dar, welche nach *Berzelius* in pomeranzengelben Prismen und Tafeln anschiefst, die an trockener Luft schnell verwittern, und der vorhergehenden Verbindung ähnlich zusammengesetzt sind, aber 1 At. Wasser mehr enthalten. — Bis jetzt nicht officinell.

## *Gold und Zinn.*

Das *Zinn* ertheilt dem *Golde* eine blasse Farbe und Sprödigkeit. — Eine Verbindung von *Zinnoxyd* mit Gold ist der *Goldpurpur, Mineralpurpur, Cassius Purpur,* den man erhält, wenn man zu einer *sehr verdünnten* Goldauflösung *reines* Zinnchlorür und -Chlorid tröpfelt, bis die Farbe gehörig purpurroth ist; den Niederschlag sondert man, so wie er eine schöne Purpurfarbe zeigt, alsbald von der Flüssigkeit ab. — Nach *Buisson* wird 1 Theil Zinn in Salzsäure gelöst, als reines Chlorür (S. 500), und 2 Theile Zinn mittelst Königswasser in Zinnchlorid (S. 500) verwandelt, ferner 7 Theile Gold in Königswasser aufgelöst, so dafs die Auflösung möglichst neutral ist (S. 592); diese verdünnt man mit 400 Theilen reinem Wasser auf 1 Th. Gold, setzt erst die Zinnchloridauflösung zu, schüttelt gut um und tröpfelt nun so lange von der Zinnchlorürauflösung hinein, bis die Flüssigkeit eine schöne Purpurfarbe zeigt, entfernt dann den Niederschlag möglichst schnell von der Flüssigkeit. — Auch kann man umgekehrt Goldauflösung in eine sehr verdünnte Zinnauflösung tröpfeln und wie vorher verfahren. — Nach *Fuchs* erhält man auch einen sehr schönen Purpur, wenn das mittelst Eisenoxyd aus Zinnchlorür gefällte Oxydhydrat (nämlich die mittlere Oxydationsstufe des Zinns) mit Goldauflösung, entweder für sich oder in Salzsäure aufgelöst,

in Berührung kommt. Sind die Lösungen zu concentrirt oder hat man chloridfreies Zinnchlorür angewendet, so erhält man braune oder violette, auch grüne oder blaue Niederschläge. — Desgleichen bildet sich Goldpurpur, wenn eine Legirung von Zinn (350,5), Silber (1500) und Gold (200) mit Salpetersäure behandelt wird. Silber löst sich auf und Goldpurpur bleibt zurück. — Der reine Goldpurpur ist ein intensiv purpurrothes Pulver, unauflöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, aber auflöslich in Ammoniak. (Der auf die zuletzt angegebene Art erhaltene ist in Aetzammoniak unauflöslich.) — Ueber die Natur dieser Verbindungen sind die Meinungen noch getheilt; nach einigen ist es eine innige Verbindung von Zinnoxydhydrat und höchst feinzertheiltem metallischen Gold, nach andern ist es eine Verbindung von Goldsuboxyd und Zinnoxydul, andere sehen es für neutrales zinnsaures Goldoxydul an. — Auf der Bildung dieses Purpurs beruht die Anwendung der Zinnsolution als Reagens auf Gold und umgekehrt. Die übrige Anwendung des Goldpurpurs s. S. 593. (Ueber Goldpurpur vergl. auch *Berzelius* in dessen Lehrbuch der Chemie 3te Aufl. Bd. III. S. 182, ferner *Buisson* und *Robiquet* im Magaz. f. Pharm. Bd. 35. S. 25 ff., *Berzelius* und *Gay-Lussac* in *Poggendorff's* Annalen Bd. XXII. S. 306 u. Bd. XXV. S. 629, so wie *Fuchs* in *Kastner's* Archiv Bd. XXIII. S. 373.)

*Gold* und *Kupfer*, *Gold* und *Silber* verbinden sich leicht. — Das Gold erhält durch diese Verbindungen mehr Härte und Elasticität. — Es sind die gewöhnlichen Legirungen, welche zu Münzen und Geräthschaften u. s. w. angewendet werden. Man nennt die Verbindung des Goldes mit diesen Metallen die *Karatirung*. Die Verbindung des Goldes mit Kupfer heifst *rothe Karatirung*, mit Silber *weifse Karatirung*; ist Gold mit Kupfer und Silber zugleich gemischt, so nennt man dieses *gemischte Karatirung*. Es wird von 24 angefangen zu zählen, so dafs 24karatiges Gold rein ist, 23karatiges 1 Theil Kupfer oder Silber und 23 Theile Gold enthält u. s. w. (Ueber die gegenseitige Einwirkung des Silbers und Goldes im *festen Zustande* vergl. *Prinsep* in Philosophical Transact. f. 1828 pt. I. p. 79. u. *Poggendorffs* Ann. Bd. 13. S. 576 u. Bd. 14. S. 525.)

## XVIII. *Platin (Platina)*. Symb. Pt.

Atomgew. = 1233,50.

*Synonyme.* Weifsgold, Platina del Pinto.

Das Platin wurde durch *Wood* und *Ulloa* zuerst beschrieben, und in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt. — Es findet sich immer gediegen, mit mehreren Metallen, vorzüglich mit *Palladium*, *Rhodium*, *Iridium*, *Osmium*, Gold, Eisen u. s. w. verbunden.

§. 877. Das reine Platin wird erhalten, indem man das rohe zuerst mit verdünntem Königswasser digerirt, um Gold, Quecksilber und Eisen zu entfernen. Hierauf wird es wiederholt so lange mit concentrirtem Königswasser erhitzt, als dieses sich noch braun färbt. Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte, möglichst neutrale Auflösung wird mit überschüssigem Salmiak versetzt, der erhaltene gelbe Niederschlag gewaschen, und geglüht. Das Platin erhält man so als eine graue, glanzlose, lockere, poröse Masse, *Platinschwamm*, welcher die merkwürdigen Eigenschaften besitzt, die Entzündung des Wasserstoffs in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft selbst bei niederer Temperatur zu veranlassen (s. S. 208). Um Platinschwamm von vorzüglicher Zündkraft zu erhalten, soll man nach *Döbe-*

*reiner* Platinsalmiak (S. 599) mit concentrirtem Aetzammoniak befeuchten und die teigige Masse, *fest* in einen Tiegel gestampft, bis zur Zerlegung glühen. Die Hauptsache bei Bereitung eines immer zündenden Platinschwamms sind aber *möglichst reine Ingredienzien;* sowohl das Platin mufs ganz rein seyn, als auch der Salmiak, den man zweckmäfsig noch durch Krystallisation reinigt. Der mit reinstem Wasser *wiederholt* wohlgewaschene Platinsalmiak wird zuletzt noch mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, wieder gewaschen, und dann über der Weingeistflamme wie angeführt geglüht. Er mufs *weifsgrau,* nicht schwärzlich seyn, dieser taugt wenig. Guter Platinschwamm zündet Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft *selbst bei — 20° R.!* und verliert diese Eigenschaft, besonders wenn er öfter benutzt wird, selbst nach Jahren nicht, vielleicht nie! Gebraucht man ihn aber längere Zeit nicht, so ist die Zündkraft öfter sehr vermindert, stellt sich aber beim Gebrauch schnell wieder her. Mehrere Agentien vermindern oder vernichten aber die Zündkraft des Platinschwamms. Dies thut nach *Döbereiner* Kohle und alle kohlenhaltigen Substanzen, Fett u. s. w., welche deshalb nicht damit in Berührung kommen dürfen. Am schnellsten vernichtet aber nach *Böttger* diese Zündkraft *Ammoniak* oder ammoniakhaltige Luft. Man mufs deshalb ein solches Feuerzeug von ammoniakhaltigen Ausdünstungen entfernt halten. Säuren, Salpeter-, Salz-Säure, auch nur in Dunstform mit einem solchen Platinschwamm in Berührung gebracht, stellen die Zündkraft wieder her (Vergl. *Schweigger-Seidels* Journal Bd. 63. S. 379 ff.) — Platin in *Pulverform* (sogenanntes *Platinsuboxyd* oder *salpetrigsaures Platinoxyd*), *Platinschwarz, Platinmohr,* welches die Verbrennung des Wasserstoffs noch energischer veranlafst, erhält man rein, wenn *reines* Platinchlorür (S. 598) mit starker Aetzkalilauge bis zur Auflösung erhitzt und der vom Feuer entfernten Auflösung nach und nach Weingeist zugesetzt wird; unter starkem Brausen und Entwickelung einer ätherischen Flüssigkeit schlägt sich ein sammetschwarzes schweres Pulver nieder, welches durch wiederholtes Kochen mit Wasser vollkommen ausgewaschen, und in einer Schale, ohne es mit Papier in Berührung zu bringen, getrocknet wird. *Döbereiner* bringt 4 Theile Kalium-Platinchlorid (S. 599) mit einer (fast bis zum Sieden erhitzten) Lösung von 3 Theilen geschmolzenem reinem Aetzkali (S. 349) in 12—18 Th. schwachem Branntwein in einem weiten Glasgefäfs in Berührung, und läfst das Ganze an einem warmen, von der Sonne beleuchteten Ort unter öfterem Umrühren 8 Tage oder so lange in Berührung, bis sich aus dem schwarzen Niederschlag keine Luftblasen mehr entwickeln, und wäscht den Platinmohr mit reinem Wasser, auch etwas Essigsäure, vollkommen aus. Oder *derselbe* erhitzt 16 Theile Platinchlorid (S. 598) mit einer wässerigen Lösung von 40—48 Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron und 3—4 Theilen Zucker in einem Glaskolben, und kocht das Gemische unter Umschwenken gegen 10 Minuten, wo Platinmohr gebildet ist, den man auswäscht. Auch durch Niederschlagen einer verdünnten Platinauflösung mit Zink erhält man ein ähnliches Pulver, das jedoch etwas abweichende Eigenschaften zeigt (Magaz. f. Pharmac. Bd. 29. S. 101). — Andere Bereitungsarten nach *J. Davy* und *Zeise.* — Dieses pulverige Platin hat vermöge des aufgesaugten Sauerstoffgases (siehe Seite 208 und 209) die Eigenschaft, Ameisensäure und Kleesäure in Kohlensäure und Wasser zu verwandeln, und, wenn es mit Alkohol befeuchtet oder mit den Dämpfen desselben bei Gegenwart von atmosphörischer Luft in Berührung kommt, sich oft bis zum Glühen zu erhitzen, *wobei der Weingeist in Essigsäure sich umwandelt.* Aether erhitzt sich hiebei oft bis zum Entflammen. Das Pulver wird hiebei nicht verändert und behält nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen diese Eigenschaft beständig bei. — Hierauf gründet sich *Döbereiner's Essiglämpchen* (*Schweigger's* Journal n. R. Bd. 17. S. 120 und 264, und Magaz. f. Pharmac. Bd. 16. S. 357). Auch zur Bereitung von reiner Essigsäure im Grofsen schlägt *derselbe* das Platinschwarz vor (s. Essigsäure. — Ueber Platinschwarz vergl. *Poggendorff's* Annalen Bd. XVII. S. 101, *Döbereiner* in *Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 63. S.

363, und Annalen der Pharmacie Bd. 2. S. 1 ff.). — Durch Druck nehmen der Platinschwamm und das Platinschwarz Metallglanz an. — Wird schwammiges Platin wiederholt geglüht und gehämmert, oder mit ($^1/_8$) Arsen zusammengeschmolzen, an der Luft geglüht, um den Arsen zu verjagen, und gehämmert, so vereinigt es sich zu schmiedbarem Platin. — *Wollaston* hat in neuesten Zeiten die Handgriffe bekannt gemacht, um Platin schmiedbar zu machen. Sie bestehen im Wesentlichen darin, den durch gehöriges Verdünnen der Platinauflösung und Ablagern derselben vor dem Zusatz von Salmiak, von Iridium u. s. w. freien, reinen Platinsalmiak so wenig als möglich zu glühen, das Platin durch Zerreiben und Schlämmen mit Wasser in *sehr feines gleichförmiges Pulver* zu bringen, dieses noch feucht in einer conischen Form mit Pistill *sehr stark* zu pressen, den erhaltenen Kuchen durch anfangs mäfsige, später sehr starke Weifsglühhitze und vorsichtiges, aber starkes Hämmern mit einem schweren breiten Hammer, in eine möglichst zusammenhängende Masse zu bringen. Die Oberfläche wird durch einen Ueberzug von kohlensaurem Kali und Borax, mit welchem es geglüht und dann in verdünnte Schwefelsäure getaucht wird, gereinigt. (Vergl. Philosophical Transact. f. 1829. pt. I. p. 1.) — Andere Bereitungsarten des Platins.

§. 878. Die *Eigenschaften* des reinen Platins sind: Es hat eine stahlgraue, ins Silberweifse ziehende Farbe; ist stark, jedoch weniger glänzend als Silber; hat sehr dichtes Gefüge; ist härter als Kupfer, aber weicher als Eisen. Nach dem Gold und Silber ist es das dehnbarste Metall. Sein spec. Gewicht ist 21.5 bis 21,74. (Nach *Cloud* soll das spec. Gewicht des reinsten vor dem Knallgasgebläse geschmolzenen Platins 23,543 seyn.) Für sich ist es im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, wird aber in der Weifsglühhitze weich, und läfst sich schweifsen. (Ueber Zusammenschweifsen von Platin und Ausbesserung schadhaftgewordener Platingeräthschaften vergl. *Marx* in *Schweigger-Seidels* Journal Bd. 66. S. 159. — Nur vor dem Knallgasgebläse, in dem Focus starker Brennspiegel, und durch eine starke galvanische Säule läfst es sich schmelzen.

Seine *Reinheit* erhellt aus den angeführten Eigenschaften. Es mufs das angegebene specifische Gewicht besitzen, in keiner Temperatur sich verändern, und in allen Säuren (Königswasser ausgenommen, welches nicht als Säure, sondern als chlorhaltige Flüssigkeit darauf wirkt) vollkommen unauflöslich seyn. (Ueber die Prüfung der Reinheit des Platins durch Magnetismus nach *Seebeck* s. *Poggendorffs* Annalen Bd. 6. u. Mag. f. Pharm. Bd. 16.)

*Anwendung.* Als Arzneimittel ist von Platin nichts gebräuchlich (s. jedoch unten). Das Metall im schwammigen Zustande (*Platinschwamm*) dient als eudiometrische Substanz (S. 216) und als Feuerzeug; das als schwarzes Pulver erhaltene zur Darstellung der Essigsäure; das geschmiedete qualificirt sich wegen seiner Unzerstörbarkeit zu dauerhaften und reinlichen Gefäfsen, um Säuren, Alkalien und sehr viele Salze darin zu behandeln, da es von den meisten in der Regel weder auf nassem noch auf trocknem Wege angegriffen wird. Aetzkali, mehr aber Schwefelkalium, greift das Platin an; es bildet sich Schwefelplatin; auch Kaliumeisencyanür greift es beim Schmelzen an und bildet Cyanplatinkalium; *Gmelin.* Der Wohlfeile wegen könnten andere Metalle, z. B. Kupfer, damit überzogen, verplatinirt, werden (was jetzt schon im Grofsen ausgeführt wurde). — *Döbereiner* verplatinirt Glas u. s. w., indem er Chlorplatin (s. u.) wiederholt mit Alkohol in gelinder Wärme behandelt, bis eine braune Masse entstanden ist, welche in der Hitze leicht verkohlt, aber in vielem Wein-

geist auflöslich ist. Die Geräthschaften taucht man in die geistige Auflösung, trocknet sie an der Luft, indem man sie immer so dreht, dafs sich die Masse gleichförmig auf der Fläche vertheilt, und erhitzt sie nach dem Trocknen über der Weingeistflamme bis zum Glühen, wo das Glas u. s. w. mit einem schönen spiegelglänzenden Platinüberzug, der sehr fest anhängt, bedeckt ist (Magaz. f. Pharm. Bd. 26. S. 298).

## *Platin und Sauerstoff.*

Das Platin zieht bei keiner Temperatur Sauerstoff aus der Luft an. Löst sich in keiner Säure auf (nach *Fischer* greift Schwefelsäure es etwas an); nur wässeriges Chlor und Königswasser verwandeln es schwierig in Platinchlorid. Beim Schmelzen mit Alkalien oder Salpeter oxydirt sich Platin. — Man kennt zwei Oxydationsstufen des Platins. — *Platinoxydul*, PtO, wird erhalten durch Zerlegung des Platinchlorürs mit Aetzkali. Ein kohlschwarzes, im wasserleeren Zustande graugrünes Pulver. — (Magaz. f. Pharm. Bd. 29. S. 104.) — Durch Zerlegung des Knallplatins (aus schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniak zu erhalten) mit Salpetersäure erhält man ein dunkelgraues Oxyd, das aus 2 At. Platin und 3 At. Sauerstoff (?) besteht. — Das *Platinoxyd*, $PtO_2$, wird erhalten durch Zerlegen des salpetersauren Platinoxyds mit Aetznatron, wobei weniger als zur vollständigen Zerlegung nöthig ist, zugesetzt werden mufs. Ein hellbraunes Pulver (als *Hydrat*), durch Erhitzen wird es dunkelbraun. Bei stärkerem Erhitzen entweicht der Sauerstoff und Platin bleibt. — Mit Säuren bildet das Platinoxyd die *Platinoxydsalze*. Es verbindet sich mit Sauerstoffsäuren (jedoch schwierig). Die Salze sind braun, schmecken widerlich schrumpfend; Alkalien fällen aus den Lösungen zum Theil schwerlösliche Doppelsalze. Iod und lösliche Iodmetalle färben die sehr verdünnte Lösung der Platinsalze dunkelbraun, daher sich beide gegenseitig Reagentien sind (S. 257). Hydrothionsäure fällt sie schwarz, Chlorzinn verdunkelt die Farbe stark, Phosphor und die meisten Metalle schlagen metallisches Platin nieder. Einige organische Substanzen, besonders Kleesäure und kleesaure Salze, zerlegen sie unter Lichteinflufs und reduciren Platin. Durch Hitze werden sie zerstört und hinterlassen metallisches Platin. Sie bilden mit Alkalien gern Doppelsalze (siehe o.). — In wässerigen Alkalien ist das Platinoxyd ziemlich auflöslich, verbindet sich auch mit erdigen Alkalien. Die Produkte sind gleichsam *platinsaure Alkalien*. (Ueber das Verhalten der alkalischen Auflösungen in der Hitze mit Weingeist u. s. w. s. S. 596.) Ueber eine niedrigere Oxydationsstufe des Platins, so wie über eine neue Klasse von Platinsalzen s. Ann. der Pharm. XXIII. S. 23. u. Bd. XXVII. S. 245.

## *Platin und Chlor.*

*Platinchlorid*, $PtCl_4$ (salzsaures Platinoxyd), erhält man etwas schwieriger als das Goldchlorid durch Auflösen des Metalls in Königswasser; das Metall wird nur langsam in der Hitze davon aufgelöst. (Die Aetiologie ist der bei der Goldauflösung angeführten gleich.) Legirt man es mit Silber, so löst es sich leichter auf. Das dabei gebildete Chlorsilber wird durch Filtriren getrennt. — Die Auflösung ist eine tief gelbbraune Flüssigkeit, ist sie dunkelbraun, so enthält sie Iridium, von herb metallischem Geschmack; färbt die Haut braun, beim Verdunsten schiefsen braune Krystalle daraus an. Beim Verdampfen zur Trockne bleibt eine rothbraune Masse zurück, *Platinchlorid*. — Wird es stärker bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt, so entweicht Chlor und es bleibt *Platinchlorür*, $PtCl_2$, als eine olivengrüne Masse zurück, der man die letzten Antheile Platinchlorid (zur Darstellung des pulverigen Platins S. 596) durch kochendes Wasser entzieht. Durch noch stärkere Hitze wird auch dieses zerlegt, Chlor entweicht und metallisches Platin bleibt.

*Platin* verbindet sich auch auf trockenem Wege mit *Schwefel*, *Phosphor*

und *Arsen*. Die Verbindung mit beiden letzten erfolgt unter Feuererscheinung. — Keine derselben ist officinell.

## *Platin und Alkalien.*

Dafs Platinoxyd mit Alkalien sich verbindet, s. o. Platinchlorid verbindet sich ebenfalls leicht mit löslichen Chlormetallen zu häufig schwerlöslichen Doppelverbindungen. — Man erhält *Ammonium-Platinchlorid* (Platinsalmiak), $N_2 H_8, Cl_2 + Pt Cl_4$, oder *Kaliumplatinchlorid*, $K Cl_2 + Pt Cl_4$, wenn Platinauflösung mit Salmiaklösung oder Digestivsalzlösung versetzt wird. — Es fällt in beiden Fällen ein gelbes, krystallinisches, schwerlösliches Pulver nieder. Ersteres enthält 44, letzteres 40 Proc. metallisches Platin. — Der Platinsalmiak dient zur Darstellung des reinen Metalls (S. 595). — Er wird als Arzneimittel vorgeschlagen; wirkt purgirend und brechenerregend. Nach *Cullerier* hat das Natrium-Platinchlorid ähnliche Wirkung wie das Goldsalz. — Platinauflösung ist ferner deshalb ein Reagens auf Ammoniak und Kali. (Nach *Fischer* existirt auch eine *weifse* Verbindung von Platinsalmiak, die man durch Behandeln der gelben mit Ammoniak u. Zusatz von Weingeist u. s. w. erhält. — *Kastner's* Archiv Bd. 14. S 145. — Nach *Magnus* verbindet sich auch *Platinchlorür* mit *Kali* und *Ammoniak* zu Doppelsalzen, von denen das erste in rothen Säulen krystallisirt, die leicht löslich in Wasser sind; das letzte aber ein grünes krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver bildet — *Poggendorffs* Annalen Bd. 14. S. 239. — Ueber einige besondere neue Platinsalze von *Zeise* vergl. *Poggendorffs* Annalen Bd. XXI. S. 497, *Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 62 u. 68 und Magaz. f. Pharm. Bd. 35. S. 105, ferner Annalen d. Pharm. Bd. XXVII. S. 246.)

Eine Legirung von 16 Theilen *Kupfer*, 1 Theil *Zink* und 7 Theilen *Platin* gibt ein dem Golde täuschend ähnliches Metallgemisch, welches zu Verzierungen benutzt wird.

In der rohen Platina sind noch vier, erst in neuern Zeiten von *Wollaston* und *Tennant* entdeckte Metalle enthalten.

a) *Palladium*, Pd, Atomgew. = 665,90. Ein dem Platin an Farbe, Glanz und Härte sehr ähnliches Metall; 12mal so schwer als Wasser. — Ueber Schmiedbarmachung des Palladiums s. *Wollaston* in der oben angeführten Abhandlung. — Es ist in Salpetersäure und Königswasser auflöslich. Man kennt 2 Oxydationsstufen, *Oxydul* und *Oxyd*. Das Oxyd bildet mit Säuren braune oder rothe Salze, welche sich zum Theil mit Alkalien zu Doppelsalzen verbinden, die Krystalle mit zweierlei Farbe, roth und grün, in verschiedenen Winkeln betrachtet, bilden.

b) *Rhodium*, R, Atomgew. = 651,39. Wurde bis jetzt nur als ein graues Pulver erhalten, welches kaum in stärkster, durch Sauerstoff u. s. w. angefachter, Hitze etwas schmelzbar ist, wo es eine silberweifse Farbe und Metallglanz annimmt; sein spec. Gewicht ist ungefähr 11,0. — Es ist an sich in allen Säuren, auch in Königswasser, unauflöslich; wird nur in Verbindung mit andern Metallen von letzterem aufgelöst. Beim Schmelzen des Metalls mit saurem schwefelsaurem Kali (Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen) wird es aber leicht oxydirt und aufgelöst; *Berzelius* (*Fischer*). Es gibt auch 2 Oxydationsstufen des Rhodiums, *Rhodiumoxydul* und *Rhodiumoxyd*. Das Oxyd bildet mit Säuren rothe und gelbe Salze.

c) *Iridium*, Ir, Atomgew. = 1233,50. Wird als ein graues, dem Platinschwamm ähnliches Pulver erhalten, welches äufserst schwer schmelzbar ist. Durch Behandeln des schwefelsauren Iridiumoxyds mit Alkohol in der Wärme, besser unter Lichteinflufs, wie die Platinauflösung (S. 596), erhält man es ebenfalls als ein schwarzes Pulver, *Iridium-Mohr*. Beide wirken eben so zündend, zum Theil noch mehr als Platinschwamm und Platinmohr, und können eben so als Feuerzeug und zur Essigbildung u. s. w. angewendet werden; *Döbereiner*. (Vergl. auch *Schweigger-Seidel's* Journal Bd. 36. S. 465 ff.) Mittelst

galvanischer Elektricität läfst sich Iridium schmelzen und nimmt dann eine weifse Farbe und starken Glanz an. Sein specifisches Gewicht ist 18,68 (wahrscheinlich ist es noch schwerer, denn das gewogene war noch porös). Im feinzertheilten porösen Zustande oxydirt es sich beim Glühen an der Luft leicht, aber nicht, wenn es durch starke Hitze mehr compact wurde. — *Berzelius* unterscheidet 4 Oxydationsstufen des Iridiums: *Iridiumoxydul*, *Iridiumsesquioxydul*, *Iridiumoxyd* und *Iridiumsesquioxyd*. Das Oxydul bildet mit Säuren schmutziggrüne, das 2te Oxyd rothe oder braune Salze. Das 3te Oxyd ist in Säuren, Salzen und Alkalien mit dunkelbraungelber Farbe auflöslich und läfst sich nicht isolirt darstellen; das 4te (Sesquioxyd) bildet mit Säuren gelbe und rosenrothe Salze; durch Desoxydation der Salze der höheren Oxyde mittelst Hydrothionsäure, Eisenvitriol, Zinnsolution u. s. w., oder durch Oxydation der Salze von niedern Oxyden entstehen *blaue*, *grüne* u. s. w. Verbindungen von Oxydul- und Sesquioxyd-Salzen (oder dem blauen [?] Oxyd), und man kann so in den Lösungen der Iridiumsalze alle Regenbogenfarben hervorbringen. *Farblose Salzlösungen*, die früher *Vauquelin* und *Thenard* beobachtet hatten, konnte *Berzelius* nicht bemerken.

d) *Osmium*, Os, Atomgew. = 1244,49. Erhält man bei der Reduction des Oxyds als ein schwarzes Pulver, welches, mit dem Polirstahl gerieben, eine kupferrothe (?) Farbe und Metallglanz annimmt, oder, wenn dabei starke Weifsglühhitze angewendet wurde, als eine mehr compacte, metallglänzende Masse von stahlgrauer Farbe und 10 spec. Gewicht. Bei Ausschlufs der Luft ist es unschmelzbar und feuerbeständig. Es zieht bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft an. *Berzelius* beobachtete keine Oxydation des Metalls bei gewöhnlicher Temperatur; aber beim Erhitzen oxydirt sich das pulverige leicht und läfst sich selbst entzünden; es löst sich auch leicht in concentrirter Salpetersäure und Königswasser auf; das compacte oxydirt sich weit schwieriger an der Luft und ist in Säuren unauflöslich. — Oxydationsstufen des Osmiums nimmt *Berzelius* 5 (bis 6) an: *Osmiumoxydul*, *Osmiumsesquioxydul*, *Osmiumoxyd*, *Osmiumsesquioxyd* und *Osmiumbioxyd* — (ferner *blaues Oxyd*, eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul). Die niedern Oxydationsstufen des Osmiums bilden isolirt dunkelgrüne oder schwarze *geruchlose* Pulver, und mit Säuren farbige, den Iridiumsalzen sehr ähnliche Salze. Das Bioxyd ist das früher bekannte weifse Oxyd, welches einen *eigenthümlichen*, *stechenden*, dem Chlor und Iod ähnlichen *Geruch* und scharfen Geschmack hat. Dieses Oxyd ist sehr flüchtig, löst sich leicht in Wasser, destillirt mit demselben über; die Lösung ist farblos, färbt die Haut schwarz. Desoxydirende Körper, wie Hydrothionsäure, die meisten Metalle und viele organische Substanzen reduciren das Metall, indem sie die Flüssigkeit erst purpern, dann blau färben, woraus sich Osmium als ein schwarzes Pulver absetzt.

(Die neuesten Erfahrungen von *Berzelius* über die Zerlegung der Platinerze, die genauere Bestimmung der Atomgewichte dieser Metalle und Beschreibung vieler früher zum Theil unbekannter Verbindungen siehe in *Poggendorffs* Ann. Bd. 13. S. 435 u. 527; ferner Magaz. f. Pharm. Bd. 26. S. 279). — Officinell ist keins der im Platin vorkommenden Metalle.

Ueber die von *Osan* im uralschen Platin entdeckten neuen Metalle, *Pluran*, *Ruthenium* und *Polin*, von welchen jedoch nur das erste vielleicht eine wirklich neue Substanz ist (?), s. *Kastner's* Archiv Bd. 11. S. 100. und Bd. 16. S. 129; *Poggendorffs* Annalen Bd. 13. S. 287, Bd. 14. S. 829 und Bd. 15. S. 158; ferner Mag. f. Pharm. Bd. 20. S. 346, Bd. 24. S. 348 und Bd. 26. S. 294.

Ueber *v. Vest's Kropfstoff*??





